PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

COLLECTION DES THÈSES DE LA FACULTÉ DES SCIENCES

PHYSIQUE

PREMIÈRE THÈSE

Etude par spectrométrie de masse de l'interaction d'un faisceau moléculaire et d'une surface métallique. Influence des couches chimisorbées.

DEUXIÈME THÈSE

Reflexion d'une onde électromagnétique sur une surface rugueuse.

Présentées à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy
pour obtenir le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par **Hans-Gunther LINTZ**
Attaché de recherche au C.N.R.S.

soutenues le 29 Mai 1969
devant la Commission d'Examen

JURY :

MM. **X. DUVAL,** Président
P. LEGOFF. Examinateur
D. PAULMIER, Examinateur

1969

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

COLLECTION DES THÈSES DE LA FACULTÉ DES SCIENCES

PHYSIQUE

PREMIÈRE THÈSE

Etude par spectrométrie de masse de l'interaction d'un faisceau moléculaire et d'une surface métallique. Influence des couches chimisorbées.

DEUXIÈME THÈSE

Reflexion d'une onde électromagnétique sur une surface rugueuse.

Présentées à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy
pour obtenir le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par **Hans-Gunther LINTZ**
Attaché de recherche au C.N.R.S.

soutenues le
devant la Commission d'Examen

JURY :

MM. **X. DUVAL,** Président
P. LEGOFF. Examinateur
D. PAULMIER, Examinateur

1969

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE NANCY — FACULTE DES SCIENCES

ANNEE SCOLAIRE 1968/69

DOYEN : M. AUBRY
ASSESSEUR : M. GAY

Doyens honoraires : MM. CORNUBERT - ROUBAULT -

Professeurs honoraires : MM. RAYBAUD - LAFFITTE - LERAY - JOLY - LAPORTE - EICHBORN - CAPELLE - GODEMENT - DUBREIL - L. SCHWARTZ - DIEUDONNE - DE MALLEMAN - LONGCHAMBON - LETORT - DODE - GAUTHIER - GOUDET - OLMER - CORNUBERT - CHAPELLE - GUERIN - WAHL -

Maîtres de Conférences honoraires : MM. LIENHART - PIERRET - Mle MATHIEU -

PROFESSEURS

MM.	ROUBAULT	Géologie
	VEILLET	Biologie Animale
	BARRIOL	Chimie Théorique
	BIZETTE	Physique
	GUILLIEN	Electronique
	LEGRAS	Mécanique Rationnelle
	BOLFA	Minéralogie
	NICLAUSE	Chimie
	FAIVRE	Physique Appliquée
	AUBRY	Chimie Minérale
	COPPENS	Radiogéologie
	DUVAL	Chimie
	FRUHLING	Physique
	HILLY	Géologie
	LE GOFF	Génie Chimique
	SUHNER	Physique Expérimentale
	CHAPON	Chimie Biologique
	HEROLD	Chimie Minérale Ind.
	SCHWARTZ B.	Exploitation Minière
	MALAPRADE	Chimie
	*MANGENOT	Botanique

MM.	GAYET	Physiologie
	HADNI	Physique
	*BASTICK	Chimie
	DUCHAUFOUR	Pédologie
	GARNIER	Agronomie
	NEEL	Chimie Organique Ind.
	BERNARD	Géologie Appliquée
	*CHAMPIER	Physique
	*GAY	Chimie Biologique
	STEPHAN	Zoologie
	*CONDE	Zoologie
	*WERNER	Botanique
	EYMARD	Calcul Dif. et Intégral
	LEVISALLES	Chimie Organique
	FELDEN	Physique
	*GOSSE	Mécanique Physique
	*DAVOINE	Physique (ENSMIN)
	HORN	Physique (1° Cycle)
	*ROCCI	Géologie
Mme	*LUMER	Mathématiques
	DELPUECH	Chimie Physique

N... Chimie Biologique
N... Mécanique Appliquée
N... Analyse Supérieure
N... Méthodes Mathématiques de la Physique
N... Mécanique Rationnelle

(*) Professeur titulaire à titre personnel

MAITRES DE CONFERENCES

Mme	BASTICK	Chimie P.C. EPINAL
MM.	GUDEFIN	Physique
	VUILLAUME	Psychophysiologie
	FRENTZ	Biologie Animale
	MARI	Chimie (ISIN)
	AUROUZE	Géologie
	DEVIOT	Physique du Solide
	FLECHON	Physique P.C.
Mle	HUET	Mathématiques C.B.G.
	VIGNES	Métallurgie
	BALESDENT	Thermodynamique, Chimie Appliquée (ENSIC)
	BLAZY	Minéralogie Appliquée (ENSG)
	JANOT	Physique P.C. EPINAL
	JACQUIN	Pédologie et Chimie agricoles
	MAINARD	Physique M.P.
	CACHAN	Entomologie Appliquée (ENSA)
	MARTIN	Chimie P.C.
	PAULMIER	Mécanique Expérimentale
	PROTAS	Minéralogie
	JOZEFOWICZ	Physico-Chimie
	JURAIN	Géologie C.B.G.
	RIVAIL	Chimie Appliquée (CUCES)
	VILLERMAUX	Génie Chimique
	METCHE	Biochimie Appliquée (Brasserie)
	PAIR	Mathématiques Appliquées
	BAUMANN	Physique 1° Cycle
	DURAND	Physique
	GRANGE	Physique (ISIN)
	DEPAIX	Probabilités et Statistique
	BAVEREZ	Chimie (ENSIC)
	ROQUES	Chimie Minérale
	WEISSLINGER	Physique
	HUSSON	Physique (ENSEM)
	GERL	Physique
	AMARIGLIO	Chimie Biologique
	N...	Mécanique des fluides (ISIN)
	N...	Mécanique (ISIN)
	N...	Mathématiques
	N...	Mathématiques P.C.
	N...	Mathématiques C.B.G.
	N...	Physiologie animale
	N...	Mathématiques M.P.
	N...	Exploitation minière (ENSMIN)

A Monsieur le Professeur P. LE GOFF

Directeur du Centre de Cinétique
Physique et Chimique

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547401_0059

A MARIE-FRANÇOISE

AVANT-PROPOS

Ce travail a été effectué au Centre de Cinétique Physique et Chimique, sous la conduite de Monsieur le Professeur LE GOFF.

Je suis profondément reconnaissant à mon Maître pour l'intérêt et le soutien qu'il ne cessa de me témoigner pendant ces recherches. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma gratitude pour l'aide qu'il m'a apportée dans la rédaction de ce mémoire et pour la formation que j'ai pu acquérir sous sa bienveillante direction.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur DUVAL d'avoir bien voulu me faire l'honneur de présider mon jury d'examen, et Monsieur le Professeur PAULMIER d'avoir accepté de faire partie de ce jury.

Mes remerciements vont aussi à mon Chef de Groupe, Monsieur PENTENERO, Maître-assistant à l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, pour les nombreuses et fructueuses discussions que nous avons eues tout au long de ce travail et pour les conseils qu'il ne cessa de me donner aussi bien dans la période de construction mécanique que pendant les expériences et l'interprétation des résultats.

Je n'oublie pas tous mes camarades de laboratoire avec lesquels j'ai eu des contacts les plus amicaux. Qu'il me soit permis de citer plus particulièrement R. DUCROS, A. CASSUTO et J. WACH avec lesquels j'ai eu de nombreuses discussions d'une grande utilité.

Je remercie Monsieur DALCORSO qui a apporté son concours lors de son travail de recherche à option ainsi que Monsieur DEMARTINI qui a travaillé avec moi pendant son stage.

Lors de la construction de l'appareil, j'ai beaucoup apprécié les discussions avec Monsieur LITAIZE, chef d'atelier à l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques et Monsieur SCHEREFFER, chef d'atelier au Centre de Cinétique Physique et Chimique et je les remercie ainsi que tout le personnel des ateliers de leur concours apporté pendant la construction mécanique.

Je remercie Mademoiselle ROY, technicienne au CNRS, pour les conseils judicieux qu'elle m'a donnés lors des calculs d'optimisation.

Je suis reconnaissant aux collaborateurs techniques de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques et du Centre de Cinétique Physique et Chimique pour l'aide qu'ils m'ont apportée ainsi qu'à Mademoiselle HENRY pour la frappe de ce mémoire.

Enfin, j'exprime ma gratitude au Centre National de la Recherche Scientifique pour l'aide matérielle que j'ai reçue.

RESUME

On étudie à l'aide d'un faisceau moléculaire rapide les processus qui surviennent lors d'un choc unique d'une molécule sur la surface d'un solide.

Une première partie est consacrée à la description du générateur de faisceau moléculaire et à la détermination de ses conditions optimales de fonctionnement. On montre que l'emploi d'un faisceau rapide est bien adapté à l'étude des interactions gaz-solide.

Une deuxième partie est consacrée à la description de la chambre de réaction, des méthodes de mesure et de l'emploi d'interrupteurs de faisceau judicieusement placés par rapport à la surface réactive et au filtre de masse destiné à l'analyse des produits de l'interaction ; on montre qu'il est ainsi possible de distinguer parmi les molécules parvenant au filtre de masse celles qui proviennent directement de la surface réactive.

Dans une troisième partie, on étudie l'interaction d'un faisceau de gaz rare avec la surface d'un ruban de tungstène (jusqu'à 2300°K) et l'influence des différents gaz (O_2, CO_2 ... sous 10^{-7}-10^{-9} torr). On montre qu'il y a reflexion lobulaire des molécules incidentes et que la loi de réflexion est fortement influencée par les différentes espèces sorbées en surface. Un modèle mathématique rend compte de l'influence de l'oxygène chimisorbé et permet de calculer le taux de recouvrement de la surface à partir de la mesure de la proportion des molécules du faisceau de gaz rare incident qui sont réfléchies dans la direction spéculaire.

Dans la quatrième partie, on étudie la réaction d'un faisceau de gaz sur la surface d'un ruban de tungstène. Utilisant un faisceau composé d'un gaz réactif et d'un gaz rare, on peut suivre simultanément le rendement de disparition d'un gaz par choc sur la surface et le taux de recouvrement de cette surface par l'oxygène chimisorbé. Le dispositif expérimental permet en outre la détection de produits instables (atomes et radicaux libres) formés lors d'une réaction et il permet une estimation de l'accommodation énergétique des molécules qui n'ont pas réagi lors du choc unique sur la surface.

INTRODUCTION

On peut définir un faisceau moléculaire comme un ensemble de molécules en mouvement unidirectionnel qui traversent une région de pression suffisamment basse pour que les chocs indésirables de ces molécules entre elles soient négligeables. Si l'on dirige un tel faisceau sur une cible (soit une surface solide, soit un autre gaz), on peut donc être sûr qu'elles n'ont subi aucune interaction avant de heurter cette cible. Ceci est surtout avantageux s'il s'agit de particules instables, atomes ou radicaux libres.

Le premier faisceau moléculaire fut réalisé en 1911 par L. DUNOYER (réf. 1) ; depuis lors, cette technique s'est révélée fort utile dans de nombreuses recherches physiques et chimiques. On trouvera, par exemple dans une publication de W.L. FITE et S. DATZ (réf. 2), un résumé des principaux résultats qu'elle a permis d'obtenir dans le domaine de la chimie.

Elle est particulièrement bien adaptée aux études d'interactions entre un gaz et un solide ; elle permet en effet d'isoler et d'étudier les réactions élémentaires dans des conditions remarquablement bien contrôlées ; elle reste toutefois d'un maniement délicat par suite de la faible intensité des faisceaux : ce défaut est particulièrement gênant dans les études de cinétique hétérogène où la probabilité de réaction d'une particule au cours d'un choc sur une surface solide est faible.

Le premier objectif que nous nous sommes fixés a donc été d'améliorer les performances des faisceaux moléculaires utilisés en adoptant la technique dite du faisceau rapide ou "supersonique". Cette technique, proposée et développée dans la dernière décade, nécessite cependant une mise au point expérimentale et une optimisation des paramètres du "générateur" de faisceau.

C'est pourquoi nous allons décrire dans une première partie, la conception et la construction de ce générateur et l'optimisation des paramètres expérimentaux dans l'optique de son utilisation ultérieure,

c'est à dire l'étude des interactions gaz-solide à l'aide de ce faisceau moléculaire.

Après avoir décrit dans une deuxième partie la chambre de réaction et la méthode de mesure, nous examinerons dans une troisième partie l'interaction d'un faisceau de gaz rare sur la surface d'un ruban de tungstène et l'influence de l'état de la surface métallique. Contrairement aux conventions habituelles où l'on appelle état de la surface son état physique à l'échelle microscopique, nous considérons ici l'état "chimique" de la surface. Ainsi nous différencions la surface recouverte d'un gaz chimisorbé, la surface "contaminée" de carbone ou tout simplement la surface nue, c'est à dire exempte de couche adsorbée. En effet, à l'aide d'un paramètre expérimental qui représente la proportion de molécules du faisceau de gaz rare réfléchie dans la direction de la réflexion spéculaire, nous pouvons discerner ces différents états et suivre leur évolution en fonction de la température.

Ensuite nous étudierons dans la quatrième partie les réactions d'un faisceau de gaz réactif sur cette même surface. Dans ce cas, nous opérerons soit avec un faisceau simple de ce gaz réactif, soit avec un faisceau composé de celui-ci et d'un gaz rare pour suivre simultanément l'évolution du rendement de la réaction par choc et de l'état de la surface en fonction de la température.

Enfin dans la conclusion nous passerons en revue les diverses applications possibles de cette nouvelle technique, et nous en étudierons les développements et perfectionnements.

-:-:-:-:-:-:-

1 L. DUNOYER - Comptes rendus 152, 592 (1911)

2 W.L. FITE, S. DATZ - Annual Rev. Phys. Chem. 14 (1963)

PREMIERE PARTIE

LE GENERATEUR DE FAISCEAU MOLECULAIRE RAPIDE

RECHERCHE DE SES CONDITIONS OPTIMALES DE FONCTIONNEMENT

1 - LA THEORIE DU FAISCEAU RAPIDE

1.1 - LA THEORIE ORIGINALE DE KANTROWITZ ET GREY

Dans ce paragraphe nous développerons la théorie de formation du faisceau rapide. Ceci nous permettra de comparer ce faisceau avec le faisceau classique ou faisceau de KNUDSEN et de calculer l'augmentation d'intensité qui peut être ainsi théoriquement obtenue.

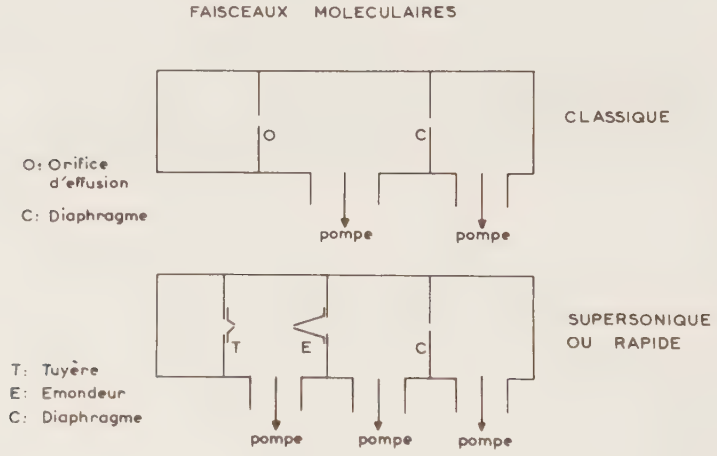


Fig. 1

Schéma de principe du faisceau classique et du faisceau rapide

La figure 1 représente les schémas des deux montages. Dans le cas du faisceau classique le gaz sort de la source à travers l'orifice d'effusion O. Les molécules traversent une chambre à vide et entrent à travers un second orifice ou diaphragme C dans la chambre de

réaction où elles sont utilisées et détectées. L'effusion du gaz se fait en régime moléculaire et l'intensité du faisceau est inversement proportionelle au carré de la distance de l'orifice d'effusion. L'intensité maximale est limitée par la condition, admise en général, que le libre parcours moyen du gaz en amont de l'orifice d'effusion, doit être inférieur aux dimensions de celui-ci (cf. réf. 1 par exemple). Il en résulte que la densité de particules* dans le faisceau est faible ; en particulier dans le cas des gaz non-condensables, pour lesquels il n'y a pas de possibilité de cryopompage, la densité dans le faisceau peut être dix fois plus faible que la densité résiduelle dans l'enceinte qu'il traverse.

Dans le montage du faisceau rapide, l'orifice d'effusion est remplacé par la combinaison d'une tuyère minuscule avec un second orifice, l'émondeur. Le gaz se détend à travers cette tuyère dans le vide et la partie centrale du jet ainsi formé, traverse l'émondeur et entre dans la troisième chambre. Comme auparavant, la chambre de réaction est séparée de cette chambre intermédiaire par un diaphragme.

Il est utile de comparer les deux montages et de considérer l'émondeur comme premier élément déterminant dans la formation du faisceau rapide. Son rôle est analogue à celui de l'orifice d'effusion. La différence essentielle entre les deux systèmes est cependant le fait que dans le montage du faisceau rapide, le gaz s'écoule avec une vitesse d'ensemble orientée v_{ss}, dans le cas du faisceau classique, cette vitesse orientée est nulle.

Il en résulte que :

- pour une densité de gaz donnée, le débit par unité de surface à travers les orifices est plus grand dans le cas du faisceau rapide ;

- la fraction du débit d'effusion qui reste dans l'axe du système est plus grande pour le faisceau rapide parce que la distribution des vecteurs-vitesse a une forme ellipsoïdale et n'est plus sphérique comme dans le cas de l'effusion moléculaire ;

- la distribution de vitesses est plus étroite pour le faisceau rapide, ce qui est dû au refroidissement du gaz pendant la détente adiabatique. Dans le cas du faisceau classique, seulement 11 % des particules ont une vitesse différent de moins de 5 % de la vitesse moyenne. Pour le faisceau rapide, cette fraction peut aller jusqu'à 80 %.

Ces facteurs sont cumulatifs dans leur contribution pour l'augmentation de l'intensité du faisceau supersonique par rapport au faisceau classique.

* Si nous parlons par la suite d'une "densité" de particules, il s'agit d'un nombre de particules/cm^3.

Dans la théorie du faisceau rapide, exposée plus loin, nous nous rapporterons au travail original de KANTROWITZ et GREY (réf. 2)et au perfectionnement de la théorie par PARKER et collaborateurs (réf. 3).

Ce traitement théorique est basé sur les suppositions suivantes :

- l'écoulement du gaz entre la tuyère et l'émondeur se fait en milieu continu ("continuum flow") ;

- la détente est isentropique ;

- le rapport des chaleurs spécifiques $\gamma = C_p/C_v$ reste constant pendant la détente ;

- l'écoulement du gaz à l'entrée de l'émondeur est supersonique, ce qui signifie que la vitesse orientée des molécules est plus grande que leur vitesse thermique désordonnée. L'émondeur ne perturbe pas cet écoulement ;

- en aval de l'émondeur, les chocs entre particules sont négligeables (soit chocs de particules dans le faisceau même, soit chocs entre gaz résiduel et particules du faisceau).

Pour comparer les caractéristiques d'un faisceau classique et d'un faisceau rapide, nous traiterons un gaz à la même température T_1 et de la même densité n_1 à l'entrée de l'orifice d'effusion et de l'émondeur.

Dans le cas du faisceau rapide, ces variables, ainsi que la vitesse orientée des molécules à l'entrée de l'émondeur, sont déterminées par la détente adiabatique. Avant de comparer les deux faisceaux et de développer la théorie du faisceau rapide, nous devons donc calculer ces grandeurs.

Pour cela, rappelons très brièvement quelques notions de mécanique des fluides, extraites de l'ouvrage de COMOLET (réf. 5). Soit un gaz qui effuse d'un réservoir (état 0) à travers une tuyère de LAVAL de section Ω dans une enceinte à vide (état 1). A partir des relations de conservation de la matière, de la quantité de mouvement et de l'énergie, et en supposant le gaz parfait, nous obtenons la variation "dv_{ss}" de la vitesse du gaz dans un élément de la tuyère, dont la section varie de $d\Omega$ (le théorème d'HUGONIOT) :

$$\frac{d\Omega}{\Omega} + \frac{dv_{ss}}{v_{ss}} \left(1 - \frac{(v_{ss})^2}{(v_s)^2}\right) = 0 \qquad (1)$$

Dans cette formule intervient le rapport entre la vitesse de l'écoulement v_{ss} et la vitesse locale du son v_s, ce qui nous amène à définir le nombre de MACH :

$$m = \frac{v_{ss}}{v_s} = \frac{v_{ss}}{\sqrt{\gamma \frac{RT}{M}}} = \sqrt{\frac{2}{\gamma}} \frac{v_{ss}}{v_{th}} \qquad (2)$$

où v_{th} désigne la vitesse thermique des molécules :

$$v_{th} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} \qquad (3)$$

L'écoulement du gaz, dans la partie divergente de la tuyère de LAVAL et à la sortie de celle-ci, est supersonique et l'onde de choc qui constitue la limite de cet écoulement supersonique, se trouve en aval de la tuyère dans la deuxième enceinte, si la pression P_1 dans celle-ci est petite. Si l'on place maintenant l'émondeur à une distance de la tuyère, telle qu'il se trouve devant cette onde de choc, l'écoulement est supersonique à l'entrée de l'émondeur.

Les relations de conservation de la matière, de la quantité de mouvement et de l'énergie ainsi que la supposition d'un gaz parfait, permettent également de décrire la variation des différentes variables le long de la tuyère ; elle nous est donnée par l'équation de BARRE de St VENANT :

$$\frac{T_o}{T_1} = \left(\frac{P_o}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = 1 + \frac{(\gamma-1)}{2} m^2 \qquad (4)$$

On peut maintenant utiliser les formules (2) à (4) pour relier la vitesse orientée v_{ss} à la vitesse thermique avant la détente (gaz à la température T_o) $v_{th,o}$:

$$v_{ss} = m \sqrt{\frac{\gamma}{2} \frac{1}{1 + ((\gamma-1)/2)\, m^2}}\; v_{th,o} \qquad (5)$$

On constate que cette vitesse orientée ne peut pas croître indéfiniment, sa limite supérieure, pour un nombre de MACH infini, est donnée par :

$$\lim_{m\to\infty} v_{ss} = \sqrt{\frac{\gamma}{\gamma-1}}\; v_{th,o} \qquad (6)$$

On obtient dans le cas d'un gaz monoatomique $v_{ss} = 1{,}58\ v_{th,o}$, et pour un gaz diatomique $v_{ss} = 1{,}87\ v_{th,o}$.

Ayant déterminé les variables caractéristiques du gaz à l'entrée de l'émondeur, nous pouvons maintenant comparer les deux faisceaux.

On trouve pour la distribution des vitesses à l'entrée de l'orifice d'effusion, dans le cas d'un faisceau de KNUDSEN, l'expression classique :

$$dn = n_1 \left(\frac{m}{2\pi\, k\, T_1}\right)^{3/2} .\exp\left(\frac{-m}{2\, k\, T_1}\left(v_x^2+v_y^2+v_z^2\right)\right) dv_x dv_y dv_z \qquad (7)$$

où v_x, v_y et v_z sont les composantes de la vitesse thermique des molécules (à la température T_1) v_{th}, et, à l'entrée de l'émondeur, dans le cas

du faisceau rapide :

$$dn = n_1 \left(\frac{m}{2\pi\, k\, T_1}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m}{2\, k\, T_1}\left((v_x - v_{ss})^2 + v_y^{\,2} + v_z^{\,2}\right)\right) dv_x dv_y dv_z \qquad (8)$$

A partir des distributions de vitesses, on calcule dans les deux cas, les intensités axiales à une distance ℓ de l'orifice d'effusion ou de l'émondeur (le calcul complet se trouve dans l'annexe 1).

On obtient ainsi pour le faisceau classique :

$$I_{classique} = \frac{1}{4}\, n_1\, A_E\, v_{th} \frac{1}{\pi \ell^2} \qquad (9)$$

et pour le faisceau rapide, pour des valeurs du nombre de MACH $m > 4$:

$$I_{rapide} = \frac{1}{4}\, n_1\, A_E\, v_{ss} \frac{1}{\pi \ell^2}\; 2\,(\gamma\, m^2 + 3) \qquad (10)$$

où A_E désigne la section de l'orifice d'effusion ou de l'émondeur (la formule complète se trouve dans l'annexe 1).

En comparant les deux expressions de l'intensité de particules (9) et (10), nous obtenons l'expression du gain, en intensité, soit :

$$G_I = \frac{I_{rapide}}{I_{classique}} = 2\,(\gamma\, m^2 + 3)\, \frac{v_{ss}}{v_{th}} = 2\,(\gamma\, m^2 + 3)\, \sqrt{\frac{\gamma}{2}} \qquad (11)$$

et l'expression du gain en densité de particules, soit :

$$G_I = \frac{n_{rapide}}{n_{classique}} = \frac{I_{rapide}}{I_{classique}}\, \frac{v_{th}}{v_{ss}} = 2\,(\gamma\, m^2 + 3) \qquad (12)$$

Il faut souligner ici, que l'utilisation du nombre de MACH n'est qu'une question de commodité. La vitesse locale du son caractérise la température du gaz, et le nombre de MACH représente ainsi le rapport de la vitesse orientée des molécules sur la vitesse thermique désordonnée. En outre, la plupart des tables, dans lesquelles sont traités les caractéristiques d'un gaz dans des conditions d'un écoulement, utilisent le nombre de MACH, plutôt que le rapport v_{ss}/v_{th} (cf. réf. 4).

Les relations (11) et (12) montrent que le gain obtenu à l'aide d'un montage supersonique est considérable pour des nombres de MACH élevés. Dans le cas d'un gaz monoatomique ($\gamma = 5/3$), on obtient les valeurs suivantes :

m	4	6	8	10	20
G_n	59	126	214	340	1340

Malheureusement, ces valeurs ne sont que des valeurs théoriques et nous verrons par la suite, que les valeurs expérimentales sont généralement plus faibles. Les suppositions théoriques, dans le développement de KANTROWITZ et GREY, sont trop simplifiées et d'autres paramètres interviennent dans la formation du faisceau rapide dont le traitement original ne tient pas compte.

1.2 - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET MODIFICATION DE LA THEORIE

En 1951, KISTIAKOWSKI et SLICHTER (réf. 6) ont construit le premier montage d'un faisceau rapide, mais n'ont obtenu qu'un succès limité, à cause de l'insuffisance de la vitesse de pompage de leur installation. Ce n'est qu'en 1954 que BECKER et BIER (réf. 7) ont publié les premiers résultats encourageants, et BECKER et coll. ont montré les avantages de l'installation d'un faisceau rapide dans toute une série de publications (réf. 8). Depuis, les études à l'aide de cette technique, et surtout les travaux sur les caractéristiques des faisceaux rapides, n'ont pas cessé d'augmenter, et aujourd'hui, une vingtaine de groupes de chercheurs ont construit de tels appareils.

Dès les premiers résultats, on s'est aperçu que les valeurs des intensités observées ne sont pas conformes aux prévisions de la théorie développée au paragraphe précédent. Les suppositions de KANTROWITZ et GREY se sont montrées trop simplifiées et d'autres paramètres, dont la théorie ne tient pas compte, interviennent fortement.

Ainsi, les résultats expérimentaux ont démontré que l'intensité du faisceau moléculaire mesurée à une distance ℓ, en aval de l'émondeur, varie en fonction de la distance d entre la tuyère et celui-ci. Si l'on porte les valeurs obtenues en fonction de d pour différentes valeurs de p_o, pression en amont de la tuyère, on obtient des courbes avec un maximum, dont la position varie légèrement avec p_o. Les maxima de l'intensité sont très nets et l'influence du nouveau paramètre d est considérable.

Un deuxième phénomène intrigua bientôt les chercheurs. Les premières tuyères utilisées étaient de minuscules tuyères de LAVAL, dessinées pour un certain nombre de MACH selon les bases théoriques de la mécanique des fluides (cf. réf. 5). Cependant, les résultats expérimentaux ont démontré que cette forme de la tuyère n'est pas indispensable. Dans une série d'expériences à l'aide d'une tuyère de LAVAL, BECKER et BIER (réf. 7) ont coupé des tranches successives de la partie divergente jusqu'à supprimer complètement cette partie et à ne garder que la partie convergente. Ils ont trouvé que l'intensité obtenue à l'aide de la simple tuyère sonique était de 20 % plus élevée que celle obtenue à l'aide de la tuyère de LAVAL, bien que la théorie interdise un écoulement supersonique si on utilise une simple tuyère convergente (cf. relation (1)).

DECKERS et FENN (réf. 9) ont pu expliquer ces deux phénomènes. Ils rapportent que REIS (réf. 10) pouvait démontrer que le nombre de MACH sur l'axe du faisceau, déterminé expérimentalement en utilisant une tuyère sonique, est en bon accord avec la valeur calculée, à l'aide d'une méthode numérique, pour un jet de gaz qui se détent librement dans le vide. Ce calcul ("the inviscid method of characteristics solution of a freely expanding jet") ne fournit que le nombre de MACH dans l'axe du faisceau et donne une solution universelle pour n'importe quel faisceau à condition que la densité dans le faisceau soit plus grande que la densité du gaz résiduel, c'est à dire que les particules du faisceau ignorent l'existence d'une pression extérieure.

Le calcul, effectué en 1948 par OWEN et THORNHILL (réf. 11) pour un gaz diatomique, et en 1963 par SHERMAN (réf. 12) pour un gaz monoatomique, montre que le nombre de MACH axial, est proprotionnel au paramètre $d/\emptyset_T$, distance tuyère-émondeur sur le diamètre de celle-ci. Les résultats numériques peuvent être décrits avec une bonne approximation par des relations simples. Ainsi, pour $\gamma = 5/3$, le nombre de MACH axial peut être donné à 3 % près par l'expression suivante :

$$m = 3.2 \left(\frac{d}{\emptyset_T}\right)^{2/3} \qquad (13)$$

La comparaison des valeurs expérimentales obtenues avec les valeurs calculées a donc démontré que ce n'est pas la géométrie de la tuyère (comme le prévoit la formule classique (1)) mais l'expansion libre dans le vide du jet de gaz qui détermine le nombre de MACH et ainsi le gain en intensité de faisceau qu'on peut espérer. L'utilisation de simples tuyères soniques donne en plus la possibilité de contrôler facilement le nombre de MACH en ajustant la distance entre la tuyère et l'émondeur.

Il faut cependant souligner que la solution de OWEN et THORNHILL ne reste valable que jusqu'à une certaine distance limite. Au-delà de cette limite, le nombre de MACH ne croît plus. L'expérience a démontré que la valeur limite dépend du nombre de KNUDSEN Kn de la tuyère, défini comme le rapport du libre parcours moyen du gaz en amont de la tuyère sur le diamètre de celle-ci. La relation expérimentale de ANDERSON et FENN (réf. 13) pour le nombre de MACH limite à la forme :

$$m_T = 1.17 \ Kn^{-0.4} \qquad (14)$$

où le nombre de KNUDSEN Kn est défini comme le rapport du libre parcours moyen du gaz en amont de la tuyère sur le diamètre de celle-ci :

$$K_n = \frac{\lambda}{\emptyset_T}$$

(L'expression est valable dans le cas de l'argon, mais aucune expérience n'a encore été faite avec d'autres gaz pour vérifier cette relation).

La solution de OWEN et THORNHILL, qui fournit le nombre de MACH en fonction de la distance d, suppose une détente isentropique et

un écoulement en milieu continu. Ces conditions ne sont plus valables à partir d'une distance limite où l'écoulement devient raréfié, ce qui explique, suivant l'interprétation de ANDERSON et FENN, l'existence du nombre de MACH limite.

Les nouveaux paramètres introduits ci-dessus (d, $\emptyset_T$, Kn) ne modifient pas les suppositions de base de la théorie de KANTROWITZ et GREY, mais remplacent le calcul classique du nombre de MACH qu'on peut obtenir dans une installation expérimentale.

Cependant, nous allons voir par la suite que ces modifications ne suffisent pas pour expliquer la différence entre l'expérience et les prévisions théoriques. Il semble plutôt que les suppositions de base soient sujettes à caution; notamment les postulats qui supposent que l'écoulement à l'entrée de l'émondeur n'est pas perturbé par la présence de celui-ci et que les chocs entre particules sont négligeables en aval de l'émondeur.

En effet, dès le début des expériences, on s'est aperçu que les intensités mesurées sont plus faibles que les intensités calculées théoriquement, même si on utilise pour le calcul les valeurs du nombre de MACH déterminées expérimentalement. Les différentes équipes de chercheurs ne sont pas encore d'accord sur l'interprétation de cette différence entre l'intensité expérimentale et l'intensité théorique. FENN et DECKERS (réf. 14) expliquent le désaccord par l'existence des effets semblables à une onde de choc devant l'émondeur. L'équipe de KARLSRUHE (réf. 15) l'a interprété par des effets d'onde de choc à l'intérieure de l'émondeur après des études à l'aide de la "Schlierenphotographie", naturellement effectuées à des densités sensiblement plus élevées que dans le cas des faisceaux rapides. VALLEAU et DECKERS (réf. 16) finalement pensent que l'écart entre la théorie et l'expérience est dû à des chocs entre les molécules dans le faisceau après l'émondeur.

Les expériences ont mis en évidences encore d'autres phénomènes curieux (réf. 17,18) dont l'interprétation n'est souvent que qualitative et qui n'interessent pas directement notre étude actuelle. On les trouvera décrits par exemple dans un résumé de l'ensemble des travaux entrepris, donné par KNUTH (réf. 19) et dans un article récent d'ANDERSON et coll. (réf. 20).

En conclusion, nous pouvons dire que les installations construites ont donné d'excellents résultats quant à l'amélioration de l'intensité des faisceaux de particules classiques. Cependant, l'état actuel des connaissances du mécanisme de formation d'un faisceau rapide ne permet pas encore de prévoir l'optimum d'efficacité d'une installation expérimentale, bien que le problème de l'interprétation du fonctionnement soit déjà bien avancée.

2 - CONCEPTION ET CONSTRUCTION DE L'APPAREIL

2.1 - CONCEPTION DE L'APPAREIL ET BUT DE L'EXPERIENCE

Le but de notre étude est l'obtention d'un faisceau moléculaire très intense, destiné à l'étude des réactions d'un gaz sur une cible solide. L'installation finale doit permettre d'une part, de travailler dans la chambre de réaction avec un vide suffisamment poussé pour avoir une cible propre et d'autre part, d'obtenir un faisceau moléculaire dont la densité est grande par rapport à la densité du gaz résiduel. Pour réaliser ces deux conditions, nous sommes naturellement limités par l'emploi des pompes à diffusion de dimensions raisonnables.

Le dispositif expérimental doit répondre à deux besoins : fournir ce faisceau moléculaire intense et permettre d'optimiser les différents paramètres qui influencent sa formation. Nous avons déjà parlé au paragraphe précédent, du rôle important de la pression P_0 en amont de la tuyère, du diamètre de celle-ci et de la distance tuyère-émondeur : ces facteurs déterminent le nombre de MACH qu'on peut obtenir. Il s'ajoute l'étude de l'influence de la géométrie de l'émondeur et de son diamètre. Le dispositif expérimental doit donc permettre de varier facilement ces paramètres tout en restant utilisable pour nos études cinétiques ultérieures.

Le dispositif pour l'obtention d'un faisceau rapide, représenté schématiquement sur la figure 2, se compose de trois enceintes à vide à pompes indépendantes. Nous avons conçu l'appareil de telle façon que les deux premières chambres, déterminantes pour la formation du faisceau, soient définitives pour l'installation finale. La troisième chambre a pour seul but de permettre la détection des particules et la mesure de leur densité dans le faisceau. Nous avons choisi comme détecteur un filtre de masse qui permet, par sa géométrie, l'introduction directe du faisceau de particules dans la source à ionisation.

Quand nous avons conçu et dessiné les éléments de l'installation, les connaissances de la formation des faisceaux rapides étaient moins avancées qu'aujourd'hui. Il existait un certain nombre de dispositifs expérimentaux mais les renseignements et conclusions des travaux

publiés étaient souvent contradictoires. Nous allons donc discuter par la suite des raisons et reflexions qui nous ont amenés à construire notre montage dans sa forme actuelle.

Notre première tâche fut de déterminer les dimensions et l'arrangement des pompes à diffusion. Les installations décrités dans les différentes publications sont loin d'être uniformes en ce qui concerne la vitesse de pompage, surtout dans la première chambre où se forme le jet de gaz, la vitesse de pompage varie de 25 l/s à 10^{-1} torr (réf. 21), à 5000 l/s à 10^{-3} torr (réf. 9). Dans la plupart des installations, on utilise les pompes de débit élevé dans la chambre de détection pour travailler sous un vide assez bon (de l'ordre de 10^{-6} torr). La vitesse de pompage la plus petite est utilisée dans la première chambre.

Toutefois, il y a une exception : GREENE, BREWER et MILNE (réf. 22) utilisent une pompe de grand débit dans la première chambre et des petites pompes dans les chambres suivantes. Cette étude a attiré notre attention parce qu'ils rapportaient (réf. 23) que la forme géométrique de l'émondeur n'avait aucune influence sur l'intensité finale du faisceau. Ce résultat, en contradiction avec les résultats des autres auteurs, pourrait être influencé par la pression relativement basse dans la première chambre (P_1 est de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-3} torr) pour une différence très élevée entre les pressions en amont et en aval de la tuyère (rapport $P_o/P_1 \simeq 10^6$).

Il y a plusieurs raisons qui nous ont amenés à suivre l'exemple de cette installation et à utiliser une pompe de grand débit dans la première et une pompe de débit moyen dans la seconde chambre, notamment :

- L'intensité finale d'un faisceau de particules est inversément proportionnelle au carré de la distance de la source. Nous avons donc intérêt à placer la chambre de détection (et plus tard la chambre de réaction) le plus près possible de la source du faisceau de l'émondeur. Or, les dimensions de la chambre intermédiaire sont déterminées par l'ouverture d'aspiration de la pompe et cette ouverture croît en fonction de la vitesse de pompage.

- L'écoulement du gaz dans la deuxième chambre se fait en régime moléculaire et les pertes dues aux chocs entre les particules du faisceau et les particules du gaz résiduel, sont d'autant plus faibles que la pression est plus basse. Or, la vitesse de pompage de la chambre intermédiaire est limitée pour la raison décrite ci-dessus. Pour obtenir une basse pression dans cette chambre, il faut donc réduire l'effusion du gaz résiduel en provenance de la première chambre en y installant une pompe de grand débit.

- Le nombre de MACH croît en fonction de la pression P_o en amont de la tuyère, mais le calcul de OWEN et THORNHILL demande que la pression à l'extérieure du jet soit négligeable. Ceci implique une grande vitesse de pompage dans la première chambre.

Aujourd'hui, où la connaissance des phénomènes lors de la formation d'un faisceau rapide est plus avancée, notre raisonnement est justifié par d'autres résultats expérimentaux. On admet maintenant qu'il faut utiliser des rapports P_o/P_1 élevés pour de faibles valeurs de P_1 afin de se placer dans les meilleures conditions de fonctionnement (réf. 24).

A plusieurs reprises, nous avons déjà parlé de l'influence de la forme géométrique de l'émondeur. Les renseignements sur cette influence étaient contradictoires. La théorie de l'écoulement supersonique d'un gaz demande une ouverture conique avec des valeurs bien déterminées des angles extérieurs et intérieurs du cône. BECKER et BIER (réf. 7) ont trouvé une diminution de l'intensité finale de 70 % en remplaçant l'émondeur conique par un simple trou en mince paroi du même diamètre. Nous avons déjà mentionné les résultats de GREENE et MILNE (réf. 23), seuls auteurs qui ont constaté que la géométrie de l'émondeur n'a aucun effet sur l'intensité finale. Dans ces conditions, nous avons choisi la forme conique habituelle en travaillant toutefois dans des conditions proches de celles de GREENE et MILNE.

Comme nous l'avons déjà dit auparavant, l'étude du faisceau rapide doit nous permettre d'optimiser l'installation et de trouver l'intensité maximale du faisceau en ajustant les divers paramètres de l'installation.

Pour cela, il faut examiner l'influence de :

- la distance d entre la tuyère et l'émondeur
- les diamètres $\emptyset_T$ et $\emptyset_E$ de ceux-ci
- la pression P_o en amont de la tuyère

La conception de l'installation est conforme à ces besoins. Nous avons prévu un dispositif qui permet la variation et la mesure de la distance entre la tuyère et l'émondeur. Ceux-ci sont interchangeables et le remplacement se fait facilement.*

2.2 - DESCRIPTION DU MONTAGE EXPERIMENTAL

La figure 2 représente le schéma du dispositif expérimental. Il se compose de trois enceintes à haut vide, à pompes indépendantes. Les trois enceintes à vide ont été réalisées en acier inoxydable NS 22 S et l'étanchéité est assurée par des joints toriques en viton.

* Les différents diamètres de la tuyère déterminent d'ailleurs la pression P_o maximale qu'on peut utiliser, car pour une vitesse de pompage donnée, la valeur maximale du débit d'introduction de gaz est inversement proportionnelle au diamètre de la tuyère.

La première chambre est évacuée par une pompe à diffusion d'huile de 1500 l/s (EDWARDS F 903), munie d'un baffle-valve refroidi à l'eau pour limiter la migration d'huile. Dans la seconde chambre, une pompe de 120 l/s (LEYBOLD Do 121) est équipée d'un piège refroidi au FREON et pour la dernière chambre, nous utilisons une pompe du même type, munie d'un baffle refroidi à l'eau et d'un piège à air liquide pour obtenir un très bon vide limite ($< 10^{-7}$ torr avec des joints en viton).

L'installation du vide primaire se compose de deux circuits séparés. La pompe à diffusion de la troisième chambre est reliée à une pompe à palettes à deux étages de 10 m^3/h, type BEAUDOUIN. La pompe à diffusion de la première chambre sert également comme pompe primaire pour la seconde chambre. Elle est elle-même suivie d'une pompe à palettes à deux étages de 25 m^3/h, type ALCATEL. Le système de vide peut être isolé des deux pompes primaires à l'aide de deux vannes magnétiques EDWARDS. Ces vannes sont équipées d'un dispositif de mise à l'air automatique, ce qui évite une remontée d'huile des pompes à palettes lors d'une coupure de courant. Le circuit de prévide de la troisième chambre est équipé d'un piège en acier inoxydable qui peut être refroidi à l'air liquide ou à la carboglace, pour limiter la migration d'huile de la pompe primaire lors du fonctionnement. La pression du vide primaire est mesurée à l'aide de jauges du type PIRANI.

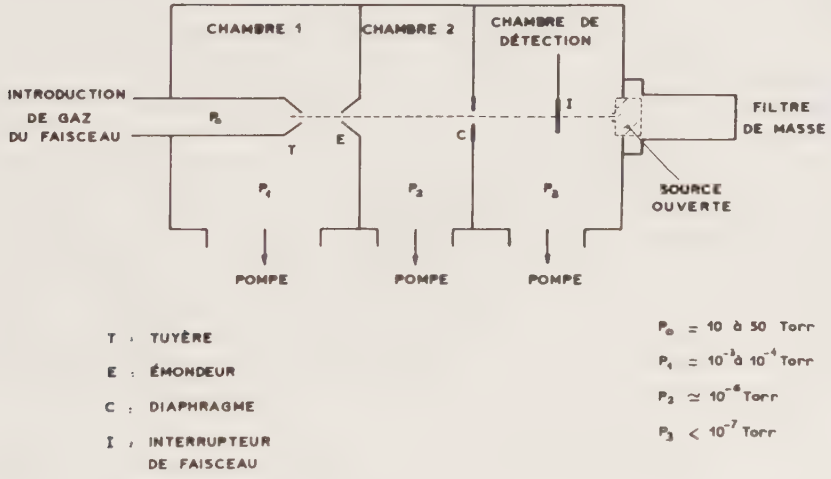


Fig. 2

Schéma de principe du montage expérimental

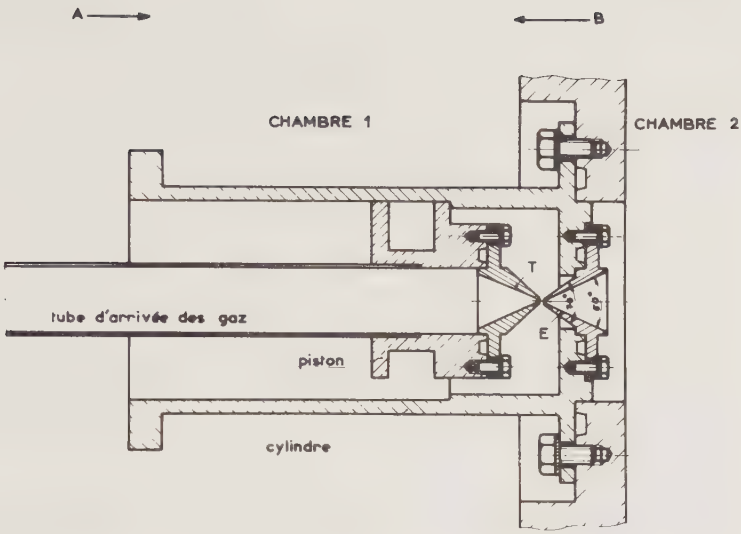
Sur la figure 2, on distingue dans la première chambre la tuyère T et l'émondeur E, et entre la deuxième et la troisième enceinte, le diaphragme C. Ce dernier, fabriqué en laiton et constitué d'un trou en mince paroi, a un double rôle : il permet d'une part de selectionner les particules du faisceau dont la vitesse est particulièrement bien orientée dans la direction voulue et il permet en outre d'obtenir dans la chambre n° 3, où se fera ultérieurement la réaction chimique, un vide résiduel extrêmement faible malgré l'intensité du faisceau et les pressions relativement élevées qui règnent dans la première et dans la deuxième chambre. La forme géométrique des tuyères et émondeurs est représentée sur la figure 3. En effet, nous utilisons comme tuyères, des émondeurs renversés, ce qui nous permet d'étudier facilement diverses combinaisons de tuyère-émondeur de différents diamètres. Les tuyères sont fabriquées en laiton, les angles d'ouverture du cône sont conformes à la théorie et les bords sont usinés le plus fin possible*. Nous avons utilisé des ouvertures de 0,2 - 0,3 - 0,5 - 0,7 et 1 mm de diamètre.

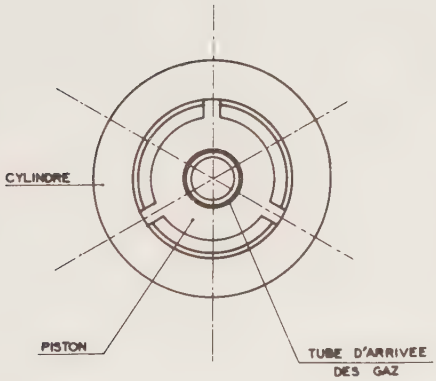
Les variations de la distance entre la tuyère et l'émondeur (figures 3 et 4) sont commandées de l'extérieur de la chambre à vide. La tuyère est solidaire du tube d'arrivée de gaz qui pénètre dans la première chambre à travers un joint en élastomère, ce qui lui permet de se déplacer parallèlement à cet axe ; le guidage de ce tube est assuré par le joint torique, assurant l'étanchéité et par une bague en téflon. Ce tube entraîne dans la première chambre un piston en laiton qui coulisse à frottement doux dans un cylindre en acier ajouré pour permettre de conserver une bonne vitesse de pompage. La tuyère est fixée à ce piston. Grâce à ce dispositif, une translation de la tuyère ne provoque pas de déplacements de son axe et un bon alignement de l'ensemble tuyère-émondeur-diaphragme-détecteur est conservé.

Les gaz entrent dans le tube d'introduction à travers une vanne de dosage LEYBOLD. La pression P_o en amont de la tuyère est mesurée soit à l'aide d'une jauge PIRANI, soit avec un manomètre à mercure utilisé surtout dans le cas de l'hydrogène où la jauge PIRANI ne permet pas de mesurer des pressions supérieures à 10 torr, le mercure est couvert d'une couche d'huile APIEZON pour minimiser l'introduction de mercure dans l'installation. Un calcul préliminaire a démontré que dans le domaine des débits (30 à 300 torr cc/s) et des pressions utilisées (5 à 50 torr), la chute de pression est négligeable le long de l'axe du tube d'introduction et que la pression mesurée est ainsi représentative de la pression à l'entrée de la tuyère.

Les pressions P_1 et P_2 sont mesurées à l'aide d'une jauge à ionisation EDWARDS (2ème chambre) et avec une jauge à cathode froide LE BOEUF (1ère chambre).

* (On trouvera dans l'annexe le dessin exact des tuyères).





VUE SUIVANT A

Fig. 3 et 4

Dispositif permettant de modifier la distance tuyère-émondeur

Les pressions dans la troisième chambre, chambre de détection, sont mesurées à l'aide du filtre de masse tétrapolaire. La forme géométrique de celui-ci, filtre de masse ATLAS AMP 3, permet une introduction directe du faisceau dans sa chambre à ionisation. Il est fixé au bout de la chambre de détection et est centré dans l'axe du faisceau. L'orifice d'entrée du faisceau dans la source du filtre de masse a 2,5 mm de diamètre. Il est situé à 36 cm de l'émondeur.

Afin de distinguer entre la pression dans le faisceau et la pression résiduelle du gaz dans l'enceinte, un interrupteur de faisceau permet de couper l'introduction des particules dans la source du détecteur. L'interrupteur de particules est constitué par une simple plaque métallique, soudée au bout d'une tige baissée ou levée par commande extérieure. Le mouvement de translation est transmis dans le vide à l'aide d'un soufflet en acier inoxydable. Grâce à ce dispositif, nous obtenons la valeur de la pression dans le faisceau comme la différence entre les valeurs mesurées de la pression totale P_3 (interrupteur en position ouverte, les particules du faisceau entrent directement dans la source du filtre de masse) et la pression du gaz résiduel P_3' (interrupteur en position fermée).

L'ensemble des pièces déterminantes de l'installation : tube d'arrivée de gaz, tuyère, émondeur, diaphragme et détecteur, est ajusté mécaniquement. Afin de garder un bon ajustage et de faciliter la manipulation de l'installation, les trois chambres à vide sont suspendues par le haut. Trois chariots peuvent être déplacés sur deux rails et chaque chariot porte une chambre à vide avec la pompe à diffusion correspondante. Seules, les deux pompes primaires, sont posées sur le sol et les vannes magnétiques sont soutenues par un support fixé par terre, toutes les autres parties de l'installation sont suspendues. Ce dispositif permet une séparation rapide et facile des trois chambres pour tout besoin de manipulation (changement de tuyères et émondeurs, etc...).

La figure 5 montre une photographie de l'installation. On distingue en haut de la figure le dispositif de suspension ainsi que le rail de déplacement avec les rouleaux des charriots. La première chambre de l'appareil proprement dit se trouve à droite sur la figure.

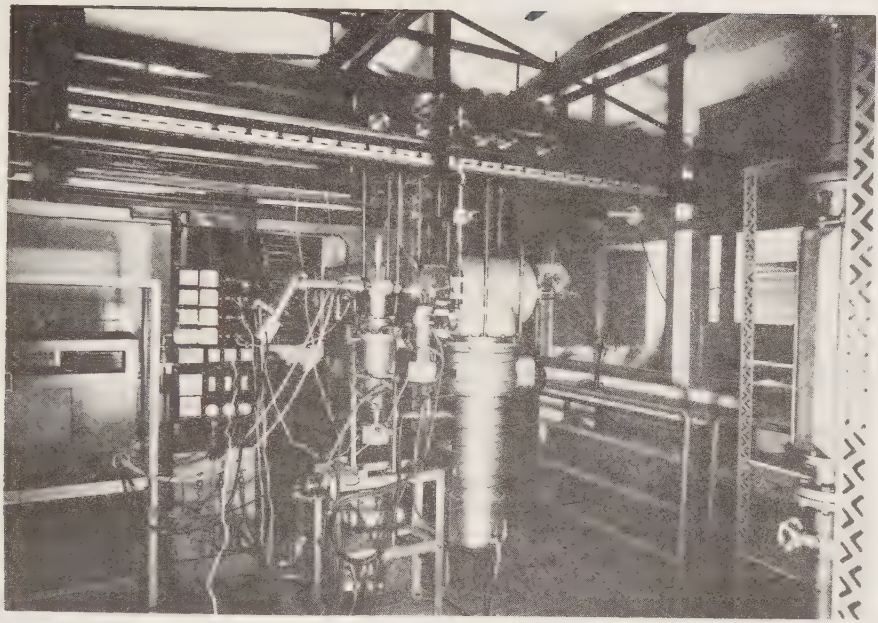


Fig. 5

Le montage expérimental

3 - EXPERIENCES ET RESULTATS

3.1 - EXPERIENCES EFFECTUEES ET RESULTATS EXPERIMENTAUX

Le but de nos expériences étant l'étude de l'efficacité de l'installation et l'optimisation des divers paramètres, nous avons effectué la plupart de nos expériences avec de l'argon afin d'avoir une bonne discrimination des molécules du gaz résiduel. Car, répétons-le, nous n'avons pas travaillé dans des conditions d'ultravide dans la chambre de détection bien que la pression résiduelle dans cette enceinte soit inférieure à 10^{-7} torr.

Pour ces expériences, nous avons opéré de la façon suivante : nous avons mesuré l'intensité du faisceau pour une valeur déterminée de P_o, pression en amont de la tuyère, en variant la distance tuyère-émondeur d. Généralement nous avons diminué cette distance lors d'une série de points de mesure et sommes revenus à la distance initiale après avoir tracé toute la courbe $\Delta P_3 = f$ (d, P_o = constante). Ceci donne une possibilité de vérifier la constance de la valeur de P_o lors de la série de mesure.

On trouvera sur la figure 6, les résultats obtenus de cette façon pour une pression P_o et un couple tuyère-émondeur donné, en fonction de la distance d entre ces derniers. Cette figure 6 représente la "pression" totale P_3 dans le détecteur, la pression résiduelle P_3' et la différence ΔP_3 qui est, dans le faisceau d'argon, la "pression" équivalente à un gaz isotrope*. Cette pression isotrope équivalente ΔP_3 a été portée sur la figure 7, toujours en fonction de d, et pour différentes valeurs de la pression P_o. Cette figure 7 montre que :

* Pour respecter les habitudes de la technique du vide, nous exprimerons toutes les concentrations gazeuses en <u>pression équivalente</u> d'un gaz parfait isotrope à 20°C, aussi bien pour le gaz résiduel isotrope que pour le <u>gaz anisotrope</u> constitué par le faisceau.

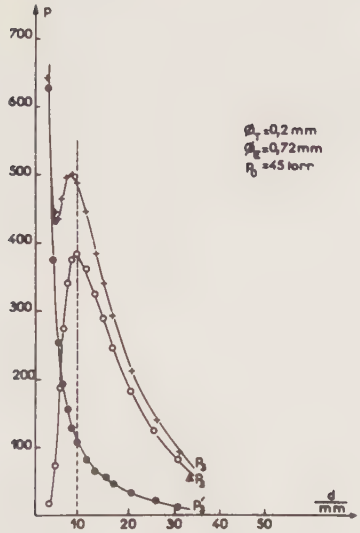


Fig. 6

Variation des divers signaux en fonction de la distance tuyère-émondeur. (P en unités arbitraires)
P_3 = signal global
P_3' = signal "résiduel"
ΔP_3 = signal dû au faisceau

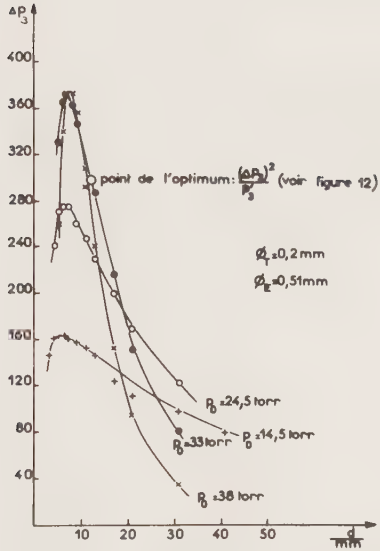


Fig. 7

Intensité du faisceau en fonction de la distance tuyère-émondeur pour diverses valeurs de la pression en amont de la tuyère (ΔP_3 en unités arbitraires)

- pour la valeur optimale de d, l'intensité finale du faisceau est d'autant plus grande que la pression P_0 en amont de la tuyère est plus élevée ;

- cette valeur optimale d est d'autant plus critique que la pression P_0 est plus élevée ;

- lorsque d est plus grand que cette valeur optimale, il existe une pression P_0 pour laquelle l'intensité du faisceau est la plus élevée possible ; de toute façon, l'intensité de faisceau obtenue dans ces conditions est largement inférieure à l'intensité obtenue dans des conditions optimales.

Nous avons effectué des mesures de l'intensité du faisceau pour des tuyères et émondeurs de différents diamètres. Ainsi, nous avons obtenu des réseaux de courbes, semblables à celui de la figure 7, pour chaque combinaison tuyère-émondeur, l'allure des courbes restant toujours la même. Le tableau ci-dessous indique les différentes combinaisons utilisées :

ϕ_E \ ϕ_T	0,2	0,3	0,5	0,3 (cap.*)
0,2	X			
0,3	X			
0,51	X	X	X	X
0,72	X			

La figure 8 représente les résultats obtenus pour un émondeur de 0,51 mm de diamètre en utilisant différentes tuyères. Nous avons tracé les courbes qui correspondent à peu près au même débit d'introduction de gaz dans les trois cas. (Ainsi, la pression isotrope P_1 dans la première chambre est à peu près identique, la formation du faisceau se fait sous les mêmes conditions extérieures). On voit nettement que pour un même débit, l'intensité du faisceau est d'autant plus grande que la pression en amont est plus élevée. On a donc intérêt à utiliser les tuyères de plus petit diamètre.

Sur la figure 9 sont représentés les résultats obtenus à l'aide d'une tuyère de 0,2 mm de diamètre en variant le diamètre de l'émondeur. Nous avons utilisé des émondeurs de 0,2 - 0,3 - 0,51 et 0,72 mm (voir tableau). Avec un émondeur de 0,2 mm de diamètre, nous n'avons pas obtenu de faisceau. Bien que nous ne puissions pas exclure la possibilité d'un mauvais alignement de la tuyère et de l'émondeur, nous pensons que ce résultat est dû aux phénomènes d'onde de choc à l'intérieur de l'émondeur. La figure 9 montre qu'il est préférable d'utiliser un émondeur relativement large. (On est toutefois limité dans les dimensions de l'émondeur par la valeur de la vitesse de pompage dans la chambre intermédiaire : si ϕ_E est trop grand, le débit d'effusion de la première cham-

* En dehors des tuyères de la forme représentée sur la figure 3, nous avons effectué une série de mesures en utilisant une tuyère constituée d'un canal de 0,3 mm de diamètre et de 5 mm de long. En effet, CAMPARGUE (réf. 21) avait obtenu les meilleurs résultats avec de telles tuyères "capillaires". Nous n'avons trouvé aucune amélioration avec cette tuyère; les intensités mesurées sont à peu près les mêmes sinon inférieures pour la tuyère "capillaire", par rapport à la tuyère ordinaire de 0,3 mm de diamètre.

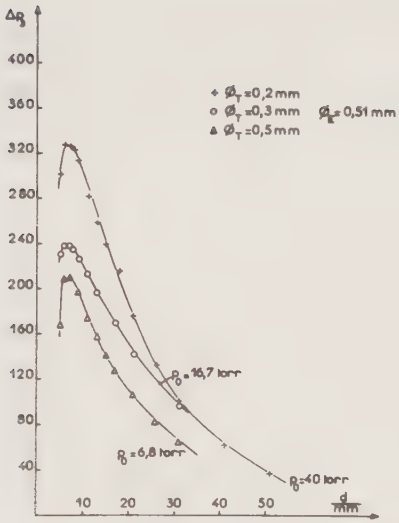


Fig. 8

Intensité du faisceau en fonction de la distance tuyère-émondeur pour trois tuyères différentes (ΔP_3 en unités arbitraires)

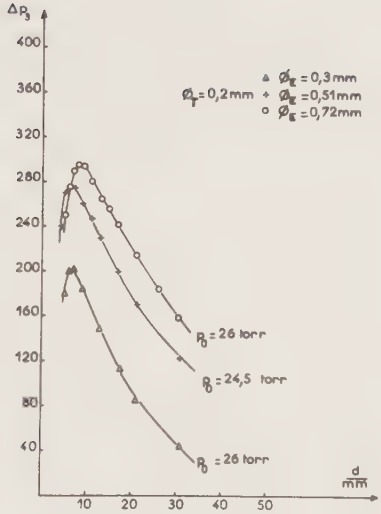


Fig. 9

Intensité du faisceau en fonction de la distance tuyère-émondeur pour trois émondeurs différents (ΔP_3 en unités arbitraires)

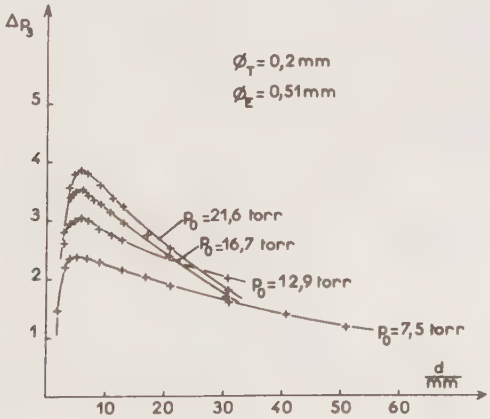


Fig. 10

Intensité du faisceau de C_2H_4 en fonction de la distance tuyère-émondeur pour diverses valeurs de la pression en amont de la tuyère (ΔP_3 en unités arbitraires)

bre ainsi que la pression résiduelle P_2 augmentent de telle façon que le faisceau est atténué par suite des chocs des molécules du gaz résiduel).

Les résultats obtenus sont tout à fait semblables pour d'autres gaz que l'argon. La figure 10 représente à titre d'exemple, un réseau de courbes obtenues avec de l'éthylène en suivant l'évolution du pic de masse 27 en fonction de la distance d tuyère-émondeur.

3.2 - LE CHOIX DES CONDITIONS OPTIMALES

Nos résultats sont conformes à ceux d'autres auteurs. L'allure des courbes avec le maximum d'intensité pour une certaine distance d entre la tuyère et l'émondeur et la variation de cette distance optimale en fonction de la pression P_o en amont de la tuyère, furent observées dans l'ensemble des travaux sur les faisceaux rapides. L'influence des diamètres de tuyères et émondeurs s'accordent également avec les observations d'autres chercheurs. Citons comme exemple BIER et HAGENA (réf. 24) qui recommandent dans leur étude sur les "Optimum Conditions for Generating Supersonic Beams", l'utilisation de tuyères très petites et des émondeurs d'un grand diamètre afin de minimiser l'influence de la géométrie de celui-ci ; le diamètre maximal tolérable de l'émondeur est naturellement déterminé par la vitesse de pompage dans la deuxième chambre.

Notre détecteur fournit un signal proportionnel à la densité de molécules dans le faisceau. Afin de calculer l'intensité (en particules/cm^2/s), nous avons besoin de connaître la vitesse moyenne des particules incidentes. Ne possédant pas de dispositif expérimental pour mesurer cette vitesse, nous la supposons égale à la valeur de la vitesse moyenne du gaz en amont de la tuyère (la formule (6) montre d'ailleurs que l'erreur ainsi commise doit être inférieure à un facteur 2 dans le cas de l'argon). Moyennant cette approximation, nous obtenons pour les maximums des courbes, des flux de l'ordre de 10^{15} particules/cm^2/s à une distance de 36 cm de l'émondeur. Ce résultat est comparable aux valeurs obtenues par d'autres auteurs qui ont mesuré des flux de l'ordre de 10^{18} à 10^{20} molécules par stéradian et par seconde (cf. réf. 19) pour des pressions en amont de la tuyère généralement plus élevées que celles utilisées ici. Le tableau suivant, compare les valeurs et les résultats obtenus par J.B. ANDERSON et J.B. FENN (réf. 13) et les nôtres :

	P_o/torr	ϕ_T/mm	ϕ_E/mm	d/mm	m_T	Flux à 30 cm de l'émondeur
ANDERSON et FENN	40	0,77	0,77	2,54	14*	0,48 10^{16}/cm^2/s
Nos résultats	38	0,2	0,51	7,5	8,7**	0,24 10^{16}/cm^2/s***

* déterminé expérimentalement ** calculé à l'aide de la relation (13)

*** calculé à partir de la valeur mesurée à une distance de 36 cm de l'émondeur

Rappelons maintenant que le but de notre étude est la recherche des conditions optimales en vue de l'utilisation de ce faisceau pour l'étude des interactions entre un gaz et la surface d'un solide. Nous n'avons donc pas cherché à obtenir un faisceau d'intensité maximale, mais surtout à obtenir une valeur élevée pour le rapport entre la concentration dans le faisceau et la concentration du gaz résiduel, tout en conservant au faisceau une intensité raisonnable.

Le rapport $\Delta P_3/P_3'$, rapport entre la pression équivalente isotrope dans le faisceau et la pression résiduelle, est ainsi un critère important. On trouve sur la figure 11 les variations de ce rapport en fonction de la distance d. On constate sur cette figure que ce rapport croît avec d et que ce rapport est d'autant plus grand que P_o est plus petit.

Il est clair que la pression P_3' dite "résiduelle", est essentiellement due aux molécules du faisceau qui se distribuent de façon isotrope dans la chambre 3 après avoir heurté diverses surfaces et avant d'être pompées ; participent également à cette pression résiduelle P_3', les molécules qui pénètrent dans la chambre 3 par simple effusion à partir de la chambre 2 à travers le diaphragme C ; ces molécules d'effusion n'interviennent que dans la pression P_3' résiduelle ; la fraction d'entre elles qui pénètre directement dans la source du filtre de masse et pourrait être comptée comme appartenant au faisceau lui-même, est négligeable. La diminution du rapport $\Delta P_3/P_3'$ lorsque P_o augmente, traduit donc la croissance de l'influence des molécules d'effusion non-désirables par rapport aux molécules du faisceau. Il est clair, par conséquent, que cette diminution sera d'autant moins importante que la vitesse de pompage dans la chambre 3 sera plus grande ; toutefois, cette modification de la vitesse de pompage ne modifiera pas l'allure générale de la figure 11.

Ces résultats montrent donc la nécessité d'établir un compromis entre l'intensité du faisceau mesurée par ΔP_3 et qui doit être la plus élevée possible, et le rapport $\Delta P_3/P_3'$ qui doit également être maximal. Pour cette raison, nous avons choisi comme critère définitif des conditions optimales de fonctionnement de l'installation, un paramètre $S = (\Delta P_3)^2/P_3'$; les variations de ce paramètre S en fonction de la distance d sont représentées sur la figure 12.

Les conditions optimales de fonctionnement que nous avons choisies, sont les suivantes :

- une tuyère de 0,2 mm de diamètre
- un émondeur de 0,5 mm de diamètre
- une distance tuyère-émondeur comprise entre 9 et 12 mm
- une pression P_o en amont de la tuyère comprise entre 25 et 35 torr

En supprimant la tuyère et en faisant jouer à la première chambre le rôle d'une cellule de KNUDSEN, dont l'émondeur serait l'ori-

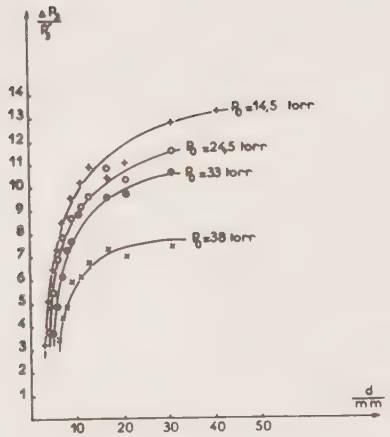


Fig. 11

Rapport $\frac{\text{signal dû au faisceau}}{\text{signal "résiduel"}}$

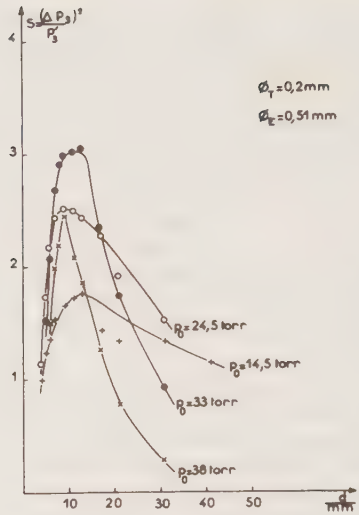


Fig. 12

Variation du critère d'optimisation en fonction de la distance tuyère-émondeur pour diverses valeurs de la pression en aval de la tuyère

fice d'effusion (cf. annexe 2), nous avons pu comparer l'intensité de notre faisceau rapide à celle d'un faisceau classique. On constate que le rapport de la pression équivalente dans le faisceau à la pression résiduelle, est au mieux égal à l'unité dans le cas des faisceaux classiques, alors qu'il est de l'ordre de 10 dans notre installation et ceci malgré la faible valeur de la vitesse de pompage dans la chambre 3. Avec une pompe de plus grand débit (voir seconde partie), cette valeur pourra être portée à 100 ; ce résultat est encore plus intéressant s'il est obtenu avec une pression équivalente dans le faisceau de l'ordre de 10^{-7} torr ce qui est le cas de notre dispositif expérimental, alors que dans le cas d'un faisceau de KNUDSEN, cette pression équivalente est de l'ordre de 10^{-9} torr. Il est certain qu'une pression équivalente dans le faisceau, de l'ordre de 10^{-7} torr, pourrait être obtenue dans un faisceau de KNUDSEN en adaptant les paramètres expérimentaux (distance source-détecteur, géométrie des ouvertures), mais dans ces cas, la pression résiduelle serait aussi de l'ordre de 10^{-7} torr ou même généralement plus grande.

En conclusion, il apparait donc que l'utilisation d'un faisceau rapide suivant la technique proposée par KANTROWITZ et GREY, permet d'obtenir un faisceau de particules relativement intense, dont la pression équivalente à un gaz isotrope, est largement supérieure à la pression résiduelle dans l'installation ; ce dispositif parait donc tout à fait adapté à l'étude des interactions entre un gaz et la surface d'un solide.

BIBLIOGRAPHIE

1 N.F. RAMSEY - Molecular Beams, Oxford, 1956, II 1.1

2 A. KANTROWITZ, J. GREY - Rev. Sci. Inst. 22, 328 (1951)

3 H.M. PARKER, A.R. KUHLTAU, R. ZAPATA, J.E. SCOTT Jr - Raref. Gas Dyn. 1rst Symp. 69 (1960)

4 J.B. ANDERSON, R.P. ANDRES, J.B. FENN - Advances in Atomic and Molecular Physics I, 362 (1965)

5 R. COMOLET - Mécanique expérimentale des fluides, tome I (1961)

6 G.B. KISTIAKOWSKI, W.P. SLICHTER - Rev. Sci. Inst. 22, 333 (1951)

7 E.W. BECKER, K. BIER - Z. Naturforschung 9a, 975 (1954)

8 E.W. BECKER, W. HENKES - Z. Physik 146, 320 (1956)

O. HAGENA, W. HENKES - Z. Naturforschung 15a, 851 (1960)

K. BIER, O. HAGENA - Raref. Gas Dyn. 4th Symp., II, 260 (1966)

9 J. DECKERS, J.B. FENN - Rev. Sci. Inst. 34, 96 (1963)

10* V.H. REIS - Ph. D. Thesis Princeton Univ. (1962)

11* P.L. OWEN, C.K. THORNHILL - Aero. Res. Council (U.K.) Rep. and Mem. n° 2616 (1948)

12* F.S. SHERMAN - Lockheed M.S.C. Techn. Report Fluid Mech. 6-90-63-61 (1963)

13 J.B. ANDERSON, J.B. FENN - Phys. Fluids 8, 780 (1965)

14 J.B. FENN, J. DECKERS - Raref. Gas Dyn. 3rd Symp., I, 497 (1963)

15 K. BIER, O. HAGENA - Raref. Gas Dyn. 3rd Symp., I, 478 (1963)

16 J.P. VALLEAU, J. DECKERS - Can. J. Chem. 42, 225 (1964)

17 E.W. BECKER, W. HENKES - Z. Physik 146, 320 (1956)

E.W. BECKER, K. BIER, H. BURGHOFF - Z. Naturforschung 10a, 565 (1955)

P.C. WATERMAN, S.A. STERN - J. Chem. Phys. 31, 405 (1959)

18 E.W. BECKER, K. BIER, W. HENKES - Z. Physik 146, 333 (1956)

E.W. BECKER, R. KLINGELHOFER, P. LOHSE - Z. Naturforschung 17a, 432 (1962)

F.T. GREENE, T.A. MILNE - J. Chem. Phys. 39, 3150 (1963)

19 E.L. KNUTH - Appl. Mech. Rev. 17, 751 (1964)

20 J.B. ANDERSON, R.P. ANDRES, J.B. FENN - Adv. Chem. Phys. X, Molecular Beams, page 225 (1966)

21 R. CAMPARGUE - Rev. Sci. Inst. 35, 111 (1964)
Raref. Gas Dyn. 4th Symp., II, 279 (1966)

22 F.T. GREENE, J. BREWER, T.A. MILNE - J. Chem. Phys. 40, 1488 (1964)

23 F.T. GREENE, T.A. MILNE - Conférence de Spectrométrie de Masse, Paris (1964)

24 K. BIER, O. HAGENA - Raref. Gas Dyn. 4th Symp., II, 260 (1966)

-:-:-:-:-:-:-

Les références accompagnées d'une astérisque sont celles que nous n'avons pas consultées nous-mêmes.

DEUXIEME PARTIE

DESCRIPTION DE LA CHAMBRE DE REACTION ET DES METHODES DE MESURES

1 - LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Il est représenté schématiquement sur la figure 1. Nous avons conservé les deux premières enceintes à vide du dispositif précédent et nous avons remplacé la troisième enceinte à haut vide et à petite vitesse de pompage par une enceinte à ultra-vide évacuée par une pompe à diffusion d'huile de 2000 l/s (LEYBOLD Do 2003), équipée d'un "baffle" optique refroidi au fréon et d'un piège à air liquide*. Le prévide de cette pompe à diffusion est assuré par une pompe à diffusion d'huile de 120 l/s (LEYBOLD Do 123) qui a pour but de réduire les fluctuations de pressions d'hydrogène et d'hydrocarbures légers dans la chambre de réaction**. Cette chambre de réaction construite en acier inoxydable NS 22 S est équipée de joints toriques en or ce qui permet un étuvage éventuel de l'ensemble.

En l'absence d'introduction de gaz, le vide limite obtenu sans étuvage dans la chambre de réaction est de l'ordre de 10^{-9} torr ; le spectre de masse du gaz résiduel analysé dans ces conditions, se compose essentiellement des masses 2 (hydrogène), 28 (CO et N_2) 18 (H_2O) et (en moindre quantité) 44 (CO_2).

Les signaux d'un spectre typique correspondent à une pression de :

$6\ 10^{-10}$ torr de H_2
$4\ 10^{-10}$ torr de H_2O } valeurs estimées
$2\ 10^{-10}$ torr de CO, N_2
$1\ 10^{-10}$ torr de CO_2

La pression résiduelle correspondant au signal à la masse 28 est généralement plus élevée quand nous avons travaillé auparavant avec une pression isotrope d'oxygène.

(*) Le piège est refroidi par de la carboglace lors de quelques expériences (cf. IVe partie)

(**) La vitesse de pompage dans cette chambre est ainsi :
420 l/s pour l'argon
360 l/s pour l'oxygène
380 l/s pour l'éthylène

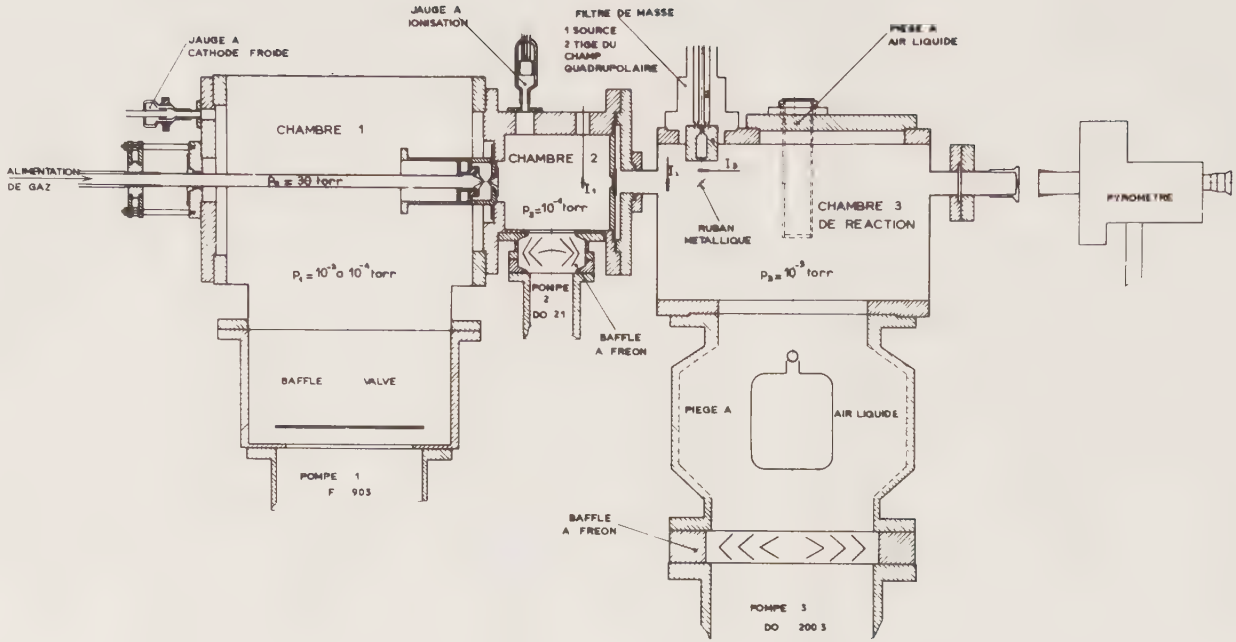


Fig. 1

Schéma du montage expérimental

Deux pièges de MEISSNER, en cuivre et refroidis à l'air liquide, sont fixés sur le sommet de la chambre de réaction ; ceci permet d'assurer un cryopompage lorsque l'on utilise comme gaz réactifs des gaz condensables.

La surface réactive est constituée par un ruban métallique de 2 mm de largeur et de 4 cm de long situé à l'intersection des axes du faisceau incident et du détecteur, filtre de masse tétrapolaire (ATLAS AMP 3). Ainsi qu'on le voit sur la figure 1, ce ruban métallique est incliné à 45° par rapport à la direction du faisceau incident.

Ce ruban, supporté par des machoires en acier inoxydable et tendu par de petits ressorts, est aligné mécaniquement dans le plan horizontal du système. On peut le déplacer dans le sens de la hauteur à l'aide d'un système à vis pour l'ajuster par rapport aux axes du faisceau et du filtre de masse. Le mouvement de translation est transmis dans l'ultravide à l'aide d'un soufflet en acier inoxydable. Le ruban est chauffé par effet Joule ; les traversées de courant sont solidaires de la bride de support du ruban et le système entier peut être enlevé facilement pour changer celui-ci.

La température du ruban métallique est déterminée par pyrométrie optique à travers un voyant dans l'axe du faisceau. La bride qui supporte ce voyant peut être remplacée par une bride portant le filtre de masse lui-même, ce qui permet d'introduire le faisceau directement dans ce détecteur, soit pour des raisons d'optimisation du faisceau, soit pour étalonner le filtre de masse (voir 1ère partie).

Une bride annexe de la chambre de réaction porte une jauge à ionisation du type BAYARD-ALPERT et une vanne d'introduction à ultravide (VACUUM GENERATORS LTD Type M6) ; il est ainsi possible de faire agir les molécules du faisceau incident sur un ruban dont l'état de surface est déterminé par la présence d'un gaz isotrope, par exemple un métal partiellement recouvert d'oxygène chimisorbé.

Pour l'exploitation de nos résultats, c'est à dire pour distinguer entre les différentes classes de particules dans la chambre de réaction (cf. paragraphe 2) nous disposons de 3 interrupteurs mécaniques de faisceau (I_1, I_2, I_3), représentés schématiquement en position fermée sur la figure 1. Ils sont constitués d'une petite plaque métallique, montée sur tige, et le mouvement de translation est transmis dans le vide à l'aide d'un soufflet en acier inoxydable. Une commande à levier permet une action rapide d'ouverture et de fermeture des interrupteurs.

2 - LES DIFFERENTS FLUX DE MOLECULES ET LES SIGNAUX MESURES PAR LE FILTRE DE MASSE

Le filtre de masse que nous utilisons comme détecteur, mesure la concentration totale de molécules d'une masse donnée qui se trouve à l'intérieur de la source. Nous appelons par la suite Z(X,M) le signal global indiqué par le filtre de masse (par exemple en mV) pour la masse M d'un corps X et Z_i (X,M) la partie du signal due à une des 4 différentes classes de particules :

- les molécules du gaz isotrope présent dans la chambre de réaction et qui fourniraient, si elles étaient seules, un signal Z_o : ce gaz isotrope est dû soit à l'atmosphère résiduelle de l'enseinte 3, soit à une introduction volontaire à travers la vanne destinée à cet usage.

- les molécules qui pénètrent dans la chambre de réaction par simple effusion à partir de la chambre 2 : signal Z_1.

- les molécules "indirectes" qui sont issues du faisceau, ont subi un choc sur le ruban et se sont ensuite réparties de façon isotrope dans la chambre de réaction où elles ont subi un ou plusieurs chocs sur les parois avant de parvenir au détecteur : signal Z_2.

- les molécules "directes" qui sont issues du faisceau, ont subi un seul choc sur le ruban et sont ensuite parvenues directement au détecteur sans subir de choc intermédiaire : signal Z_3.

Pour séparer les différents signaux Z_i et obtenir l'information cherchée, nous utilisons nos interrupteurs de faisceau.

C'est pourquoi nous allons d'abord examiner de quelle façon les différents flux de molécules sont influencés par l'action des interrupteurs. Puis nous verrons comment les signaux Z_i (proportionnel à une densité de particules) sont déterminés par les différents flux et finalement nous expliquons comment l'action des interrupteurs permet la séparation du signal global Z (X,M).

La figure 15 à la fin de la quatrième partie, représente un graphe de fonctionnement de l'appareil et le tableau des composantes du "signal" global mesuré par le filtre de masse tétrapolaire. Pour faciliter la compréhension de cette discussion, nous conseillons au lecteur de

suivre le texte en se rapportant à cette figure.

Par la suite, nous désignons par $\dot{N}$ le flux de molécules (en molécules/seconde) et par n une "densité"ou "concentration" de molécules (en molécules/cm^3).

Ainsi, nous appelons $\dot{N}_{12}$ le nombre de molécules par seconde qui entrent dans la deuxième chambre à travers l'émondeur et $\dot{N}_{13}$ la fraction F de ces molécules qui traversent cette chambre et entrent directement dans la chambre de réaction. D'autre part, $\dot{N}_{23}$ désigne le nombre de molécules qui entrent dans la chambre de réaction par effusion à travers le diaphragme.

La fraction F s'écrit (cf. réf. 3 de la première partie) :

$$F = \frac{\dot{N}_{13}}{\dot{N}_{12}} = \frac{A_c}{2\,\pi\,\ell_{12}^{\,2}}\,(3 + \gamma\,\mathcal{m}^2)$$

où ℓ_{12} est la distance émondeur-diaphragme
A_c l'aire de l'orifice du diaphragme
γ le rapport des chaleurs spécifiques du gaz
$\mathcal{m}$ le nombre de Mach obtenu dans le système

D'autre part $\dot{N}_{23}$ se calcule à l'aide des formules d'effusion en régime moléculaire (la pression P_2 étant de l'ordre de 10^{-6} torr) :

$$\dot{N}_{23} = \frac{1}{4}\,n_2^{*}\,v\,A_c = \frac{1}{4}\,\frac{P_2}{kT}\,v\,A_c$$

et avec

$$P_2 = \frac{\dot{N}_{12}\,(1-F)\,kT}{S_2}$$

nous trouvons

$$\dot{N}_{23} = \frac{1}{4}\,v\,A_c\,\frac{(1-F)}{S_2}\,\dot{N}_{12}$$

où v est la vitesse moyenne des particules
S_2 la vitesse de pompage dans la deuxième chambre
n_2^{*} la densité de molécules
P_2 la pression dans la deuxième chambre

Dans le cas de l'argon où nous pouvons faire une estimation du nombre de Mach (cf. réf. 13 de la première partie) nous obtenons pour F :

$$F = 7.10^{-4}$$

Il en résulte que $1-F \simeq 1$ et on obtient finalement :

$$\dot{N}_{23} = \frac{1}{4}\,.\,v\,.\,A_c\,.\,\frac{\dot{N}_{12}}{S_2}$$

En conséquence, la position de l'interrupteur I, qui intercepte le flux $\dot{N}_{13}$ dans la deuxième chambre ne modifie pas le flux d'effusion $\dot{N}_{23}$.

Examinons maintenant les flux de particules dans la chambre de réaction : $\dot{N}_{13}$ particules du faisceau et $\dot{N}_{23}$ particules d'effusion entrent par unité de temps. Si l'interrupteur I_2 est en position ouverte, la fraction $F'.\dot{N}_{23}$ des molécules d'effusion heurte la surface réactive. Cette fraction est déterminée par les paramètres géométriques de l'installation et s'écrit :

$$F' = \frac{A_k}{\pi\,(\ell_{23})^2}$$

où ℓ_{23} est la distance diaphragme-ruban métallique
$A_k = b\,\ell\cos\varphi$ la surface du ruban vue par les molécules
(b = largeur ; ℓ = longueur du ruban ; φ = l'angle d'inclinaison)

Dans notre dispositif $F' = 10^{-3}$ et nous pouvons négliger cette fraction devant le nombre total $\dot{N}_{23}$.

En conséquence, la position de l'interrupteur n° 2, placé devant le ruban métallique ne modifie pas le signal dû aux particules d'effusion : Z_1 est indépendant de la position des interrupteurs.

(Pour ne pas compliquer le graphe fonctionnel sur la figure IV-15, nous n'avons pas présenté la fraction $F'.\dot{N}_{23}$).

Regardons maintenant les molécules du faisceau. Si l'interrupteur I_2 est en position ouverte, toutes les molécules subissent un choc sur la surface du ruban métallique. La fraction $f.\dot{N}_{13}$ des molécules réémises, les molécules dites "directes", entrent directement dans la source du spectromètre de masse ; la fraction $(1-f).\dot{N}_{13}$ molécules appelées "indirectes", se répartit de façon isotrope dans la chambre avant d'être pompée.

Si l'interrupteur I_2 est fermé il n'y a plus de chocs sur la surface métallique et toutes les molécules deviennent "indirectes"*. Or,

(*) On peut d'ailleurs remarquer que, par suite de la grande vitesse de pompage dans la chambre de réaction, les molécules qui subissent plus d'un choc sur le ruban sont en nombre négligeable (la probabilité d'une telle éventualité est de l'ordre de 10^{-2}). Ainsi, il y a deux cas extrêmes de fonctionnement du "réacteur" :

- toutes les molécules du faisceau subissent un seul choc sur la surface (I_2 en position ouverte),
- il n'y a pas de choc des molécules du faisceau sur la surface réactive (I_2 en position fermée).

En effet, nous n'avons observé aucune diminution de la pression isotrope d'un gaz réactif lors du chauffage du ruban métallique à des températures où le rendement de choc est pratiquement égal à l'unité, ce qui justifie cette hypothèse.

comme on le verra dans le paragraphe suivant, la fraction f des molécules "directes" est inférieure à 10^{-3}. En conséquence $1-f \simeq 1$ et en absence de réaction la position de l'interrupteur n° 2 n'influence pas la valeur du signal dû aux molécules "indirectes" du faisceau.

Pour écrire l'expression des différents signaux Z_i nous appelons C(X,M) la sensibilité spectrométrique pour la masse M d'un corps X et nous obtenons pour :

- les molécules du gaz résiduel

$$Z_o\ (X,M) = C(X,M).n_o$$

- les molécules d'effusion

$$Z_1\ (X,M) = C(X,M).n_1 = C(X,M)\ \frac{\dot{N}_{23}}{S_3}$$

- les molécules "indirectes"

$$Z_2\ (X,M) = C(X,M).n_2 = C(X,M)\ \frac{\dot{N}_{13}}{S_3}\ (1-f \simeq 1)$$

- les molécules "directes"

$$Z_3\ (X,M) = C'(X,M).n_3 = C'(X,M)\ \frac{f\ \dot{N}_{13}}{A_{SM}\ v_d}$$

où n désigne la densité de molécules
S_3 désigne le débit de pompage dans la chambre de réaction
v_d désigne la vitesse moyenne des molécules "directes"
A_{SM} désigne l'aire d'ouverture de la source du filtre de masse

Dans l'expression du signal Z_3, nous écrivons C'(X,M) pour tenir compte d'une variation éventuelle de la sensibilité spectrométrique due à la répartition anisotrope des molécules "directes" dans la source du filtre de masse.

Le signal fourni par le filtre de masse est le signal global :

$$Z\ (X,M) = \sum_i Z_i\ (X,M)$$

Ce signal global dépend des positions des interrupteurs et de la température du ruban métallique. Nous appelons Z le signal obtenu quand le ruban est à la température ambiante, Z' le signal obtenu quand le ruban est chauffé.

Par la suite, nous discuterons la composition des signaux Z dans le cas des molécules inertes, la discussion pour le cas des molécules réactives sera faite dans le paragraphe 1 de la quatrième partie.

Si nous utilisons un faisceau de gaz non-réactif, nous pouvons analyser les signaux mesurés en n'employant que deux interrupteurs, l'interrupteur I_3 reste toujours en position ouverte. Sur le tableau

suivant, nous définissons les signaux qui correspondent aux positions des interrupteurs :

I_1 fermé	I_1 ouvert	I_1 ouvert
I_2 fermé	I_2 fermé	I_2 ouvert
Z_4	Z_5	Z_6

Les composantes de chacun de ces signaux sont données sur la figure IV-15. La figure 2 représente l'enregistrement correspondant des différentes valeurs de Z (v_p désigne la vitesse de déroulement du papier d'enregistreur, t est le temps d'enregistrement).

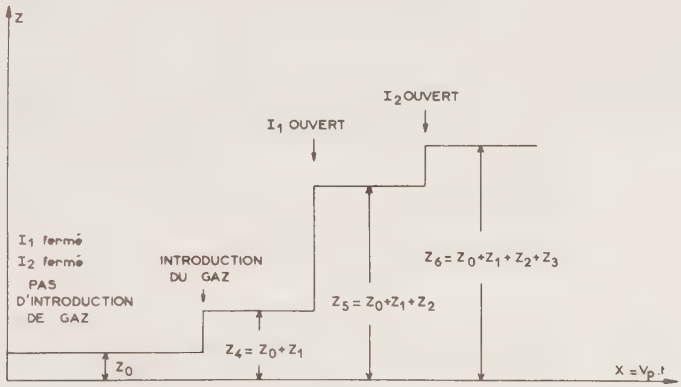


Fig. 2

Principe d'un enregistrement (Voir texte)

Si les interrupteurs n° 1 et n° 2 sont fermés et s'il n'y a pas d'introduction de gaz du faisceau, le filtre de masse indique le signal Z_o qui est dû soit à l'atmosphère résiduelle de la chambre 3 (fuites et dégazage), soit à une introduction volontaire à travers la vanne destinée à cet usage.

Au moment de l'introduction du faisceau, le flux $\dot{N}_{12}$ entre dans la chambre 2, les molécules heurtent l'interrupteur I_1, rebondissent, se répartissent de façon isotrope dans cette chambre et la pression isotrope résultante détermine le flux d'effusion $\dot{N}_{23}$ dans la troisième chambre. Le filtre de masse indique le signal :

$$Z_4 = Z_o + Z_1$$

A l'ouverture de l'interrupteur n° 1 la fraction $\dot{N}_{13} = F.\dot{N}_{12}$ du faisceau entre dans la chambre 3. Les molécules heurtent l'interrupteur n° 2, rebondissent et se répartissent de façon isotrope dans cette chambre. Il en résulte le signal Z_2 et le filtre de masse indique le signal :

$$Z_5 = Z_o + Z_1 + Z_2$$

A l'ouverture de l'interrupteur I_2, le faisceau heurte le ruban métallique. La fraction f $\dot{N}_{13}$ des molécules réfléchies entre directement dans la source du filtre de masse. Il en résulte le signal Z_3. (1-f) $\dot{N}_{12}$ molécules se répartissent de façon isotrope après le choc sur le ruban métallique. Le signal résultant Z_2 n'est pas modifié par l'ouverture de l'interrupteur n° 2 ni par le choc des molécules sur le ruban comme nous l'avons démontré auparavant. Aux signaux mesurés s'ajoute donc seulement le signal Z_3 et le filtre de masse indique le signal :

$$Z_6 = Z_o + Z_1 + Z_2 + Z_3$$

En opérant de la façon décrite ci-dessus, nous obtenons les signaux dus au faisceau par une simple soustraction de deux valeurs mesurées :

$$Z_3 = Z_6 - Z_5$$
$$Z_2 = Z_5 - Z_4$$

3 - PROPORTION DE MOLECULES DIRECTES

Comme nous l'avons dit plus haut, toutes les molécules du faisceau ont subi un choc sur le ruban métallique. Mais après le choc, ces molécules se sont divisées en deux catégories : les molécules "directes" qui ont pénétré dans le détecteur sans subir de choc intermédiaire sur les parois de l'enceinte 3, et les molécules "indirectes" qui ont subi, au contraire, un ou plusieurs chocs sur les parois de l'enceinte entre le moment où elles ont quitté le ruban métallique et celui où elles sont entrées dans le détecteur.

Nous définirons donc la proportion de molécules "directes"

$$\alpha = \frac{Z_3}{Z_2 + Z_3}$$

Ce rapport que nous appelons la "fraction directe" α, est une mesure de la proportion de particules réémises dans la direction spéculaire à la suite d'un choc sur cette surface.

Rappelons que le signal Z_i est proportionnel à la concentration de molécules du type i dans le détecteur. La concentration de molécules "non-directes" s'écrit (cf. paragraphe précédent) :

$$n_2 = \frac{\dot{N}_{13}\ (1-f)}{S_3}$$

Examinons maintenant ce qui se passe à la suite de l'impact d'une molécule du faisceau sur le ruban : nous appelerons dP la probabilité qu'elle a d'être réémise dans l'élément d'angle solide $d\omega$ autour d'une direction faisant un angle φ avec la normale à la surface et nous écrirons :

$$dP = f(\varphi)\ d\omega$$

Le nombre des particules qui sont réémises dans cet élément $d\omega$ est donc :

$$d\dot{N}_{13} = \Phi \cdot d\omega \cdot \dot{N}_{13} \quad \text{avec} \quad \Phi = \frac{f(\varphi)}{\int_\omega f(\varphi)\ d\omega}$$

et le nombre de molécules qui traversent un élément dS de l'ouverture de la source du filtre de masse est donné par :

$$d\,\dot{N}_{13} = \Phi \cdot \frac{dS}{\gamma^2}\,\dot{N}_{13}$$

où r désigne la distance entre le point d'impact du faisceau sur le ruban et l'ouverture d'entrée du filtre de masse.

D'autre part, la densité de molécules "directes" au niveau de cet élément de surface dS est :

$$n_3 = \frac{d\,\dot{N}_{13}}{dS\,v_d}$$

où v_d est la vitesse moyenne des particules "directes".

Si nous remplaçons maintenant n_2 et n_3 par leur valeur*, nous trouvons pour α :

$$\boxed{\alpha = \frac{\Phi\,A}{K + \Phi\,A}}$$

où Φ traduit l'influence de la loi de réémission

$A = v/v_d$ celle de l'accommodation énergétique des molécules sur la surface du ruban

$K = \frac{C(X,M)}{C'(X,M)} \cdot \frac{4.r^2}{q_3}$ est une constante regroupant les différents paramètres expérimentaux de notre installation (q_3 représente la section efficace de pompage dans la troisième chambre).

(*) Lors de la discussion des signaux Z_i au paragraphe précédent, nous avons écrit n_3 sous la forme :

$$n_3 = \frac{f\,\dot{N}_{13}}{A_{SM}\,v_d}$$

Si l'on remplace maintenant dans cette expression n_3 par les relations décrites ci-dessus, on obtient pour f :

$$f = \frac{\Phi\,A_{SM}}{r^2} = \frac{A_{SM}\cos\varphi}{r^2}$$

en supposant la validité de la loi du "cosinus" pour la réémission.

En utilisant les valeurs de nos paramètres géométriques, nous trouvons :

$$f \simeq 4\ 10^{-4}$$

ce qui justifie l'approximation faite que $1 - f \simeq 1$

Si nous faisons l'hypothèse que la réémission suit la loi du "cosinus" et que la distribution de vitesse des particules réémises est Maxwellienne, nous trouvons :

$$\Phi = \frac{\cos \Phi}{\pi}$$

et nous pouvons définir un coefficient d'accommodation de l'énergie de translation a ; A s'écrit alors :

$$A = \frac{v}{v_d} = \frac{1}{\sqrt{1 + a\,(T/Ti - 1)}}$$

où T est la température du ruban
et Ti la température des molécules du faisceau incident*.

La "fraction directe" α est donc égale à :

$$\alpha = \frac{1}{K' \sqrt{1 + a\,(T/Ti - 1)} + 1} \quad (1) \text{ avec } K' = \frac{K}{\Phi}$$

Nous avons déterminé expérimentalement la valeur α pour différents gaz heurtant le ruban à la température ambiante :

$$\alpha = \frac{1}{1 + K'}$$

le tableau ci-dessous indique les valeurs numériques obtenues.

Gaz	He	Ne	Ar	N_2	O_2	CO_2	CH_4 masse 15	CH_4 masse 16
	0.136	0.151	0.142	0.148	0.161	0.134	0.154	0.153

Ces valeurs expérimentales permettent de constater que :

- elles sont en assez bon accord avec la prévision théorique en supposant que C(X,M) = C'(X,M) et en calculant α d'après la valeur des paramètres expérimentaux de notre installation, soit :

α = 0,13 pour r = 5 cm
α = 0,09 pour r = 4 cm

Etant donné que nous ne pouvons pas déterminer exactement la

(*) Ceci admet implicitement que la vitesse des molécules incidentes correspond à la vitesse moyenne des molécules à la température ambiante. Nous ne pouvons pas vérifier cette approximation étant donné que nous ne possédons pas de dispositif de mesure de la vitesse des molécules incidentes. En fait, la vitesse des molécules incidentes doit être supérieure à celle correspondant à la température ambiante (cf. formule 5 de la première partie), mais ceci n'influence pas la variation de α avec la température pour a = 1 et ne la modifie que légèrement pour des températures $Ti > T_{ambiante}$ si $a \neq 1$.

distance r (il y a ionisation dans un "nuage" d'électrons), ce calcul ne peut donner que des ordres de grandeur.

- conformément à la relation théorique, la fraction directe α est indépendante de la masse moléculaire des particules incidentes (la masse moléculaire n'intervient pas dans la constante K').

TROISIEME PARTIE

REEMISSION D'UN FAISCEAU DE GAZ RARE HEURTANT LA SURFACE D'UN RUBAN DE TUNGSTENE

INFLUENCE DES GAZ CHIMISORBES

Dans cette partie, nous décrivons nos résultats obtenus lors des expériences avec des faisceaux de gaz inertes, avec ou sans introduction d'un gaz isotrope dans la chambre de réaction.

Nous avions entrepris cette série d'expériences dans le seul but de vérifier l'expression théorique de α (cf. formule 1 du § II.3) et d'essayer de mesurer un coefficient d'accommodation en utilisant cette relation. Ce n'est qu'après les premiers résultats surprenants que nous avons étudié systématiquement l'interaction d'un faisceau de gaz rare sur la surface du ruban de tungstène.

Comme les résultats vont le montrer :

- il y a réflexion lobulaire ou dirigée sur la surface métallique.

- la loi de réémission est fortement influencée par l'état de la surface.

- la mesure de la proportion des particules réémises dans la direction de la réflexion spéculaire permet de suivre l'évolution de l'état de la surface lors d'une réaction chimique, s'il y a intervention de l'oxygène chimisorbé dans cette réaction.

C'est pourquoi nous consacrerons un premier paragraphe à une discussion des différents types d'interaction gaz-solide avant de décrire nos résultats expérimentaux et de fournir une interprétation qualitative. Dans le dernier paragraphe, nous proposerons un modèle mathématique pour l'interprétation de l'effet dû à la chimisorption d'oxygène.

1 - LA REEMISSION LOBULAIRE OU DIRIGEE

On peut diviser les études de dispersion (scattering) d'un faisceau de molécules sur une surface solide en 3 catégories suivant le comportement dans l'espace du faisceau réémis : diffraction, réémission diffuse et réémission dirigée ou lobulaire. Les trois groupes ont été observés expérimentalement et on peut interpréter qualitativement les phénomènes bien qu'une description théorique complète ne soit pas encore faite (cf. réf. 1).

Une condition nécessaire mais non suffisante pour la diffraction est une collision complètement élastique entre la molécule gazeuse et le réseau solide. Elle a été mise en évidence par exemple par ESTERMANN, FRISCH et STERN (réf. 2) qui ont retrouvé expérimentalement la longueur d'onde de BROGLIE d'un faisceau monoénergétique d'hélium avec une précision de 1 %.

La dispersion diffuse est caractérisée par le fait que la distribution du flux des particules réémises varie comme le cosinus de l'angle entre la direction observée et la normale à la surface, c'est à dire qu'elle suit la loi du "cosinus". Ceci n'implique pas nécessairement une accommodation énergétique complète : SMITH (réf. 3) par exemple, a mesuré un coefficient d'accommodation de 0.35 pour l'argon réémis selon la loi du cosinus après l'impact sur une surface de Nickel.

La réémission dirigée ou lobulaire est le résultat d'une interaction complexe dans le système gaz-solide. En général, elle ne peut pas être décrite par la superposition d'une réémission diffuse et d'une réémission spéculaire. D'ailleurs, il faut bien souligner que la réflexion lobulaire n'est pas spéculaire car la divergence du faisceau réfléchi est beaucoup plus grande que celle du faisceau incident.

L'interprétation théorique de la réflexion lobulaire n'étant qu'au stade préliminaire, nous nous limiterons par la suite à discuter la partie des résultats expérimentaux rapportés dans la littérature qui nous concerne directement.

Le tableau suivant résume les études effectuées pour les différents couples gaz-métal en indiquant s'il y a réflexion diffuse ou réflexion lobulaire.

métal / gaz	Pt R, MC	Ni R	Ta R, MC	W R	Au F (111)	Ag F (111)
gaz rares	lobulaire (7,8,11, 13,14)	lobulaire (3,9,12, 13,14,18)	lobulaire (12,13,14)	lobulaire (12,13,14)	lobulaire (4,5)	lobulaire 6,19)
N_2	lobulaire (13,14)	lobulaire (12,13,18)	lobulaire (12,13,14)	lobulaire (12,13)		
O_2	lob./diff (12,13,14)	lob./diff (13)	diffuse (13,14)	diffuse (13)		
H_2		lobulaire (9)		lobulaire (9)	lobulaire (5)	lobulaire (10)
D_2		lobulaire (3)				lobulaire (10)
CH_4	lobulaire (14)					faibl.lob. (6)
NH_3						diffuse (6)
H_2O	faibl.lob. (14)					

R = ruban polycristallin ; MC = monocristal ; F = film

Dans toutes les références citées, la distribution bi-dimensionnelle complète des flux de molécules réémises dans le plan d'incidence a été mesurée. Très peu de mesures en dehors de ce plan ont été effectuées, mesures qui ont décelé que la forme des courbes de distribution n'avait pas de symétrie de révolution, mais une forme en éventail (fan-shaped). Certains auteurs attribuent la fraction réémise en dehors du plan d'incidence à l'influence de la rugosité de la surface.

En résumant les principaux résultats expérimentaux et l'influence des différents paramètres, on constate que :

- la structure de la surface métallique doit être monocristalline ou être composée de domaines de monocristallites plus ou moins grands. En effet, l'évolution de la réémission lobulaire sur les rubans polycristallins au cours de nombreux cycles de chauffage à haute tempé-

rature semble indiquer qu'il y a formation de monocristaux. Ce fait a été démontré pour les rubans de platine à l'aide de microphotographies, de diffraction d'électrons à petits angles (low angle electron diffraction) et de diffraction de rayons X (réf. 8). La surface était composée de monocristaux de 1 mm de longueur, orientés parallèlement à celle-ci ; le faisceau incident avait un diamètre de 2 mm. Pour le tantale, on trouve un phénomène analogue, bien que les monocristaux soient plus petits (0.01 mm), ce qui se traduit par des "lobes" plus larges (réf. 14). En ce qui concerne l'orientation des différents plans monocristallins, HINCHEN et coll. n'ont trouvé aucune différence dans le comportement d'un faisceau de gaz rare sur les plans 111 et 110 d'un monocristal de platine.

Dans les expériences effectuées sous haut vide (10^{-6} à 10^{-7} torr) on trouve une transition entre la réflexion diffuse et la réflexion lobulaire dans une zone de températures comprises entre 200° et 300°C. Cette transition reversible est interprétée en supposant un nettoyage de la surface dû à l'évaporation d'impuretés adsorbées et une adsorption de gaz résiduel à basse température.

L'influence de l'adsorption du gaz résiduel sur la réémission dirigée est loin d'être uniforme. Pour les expériences effectuées sous haut vide avec des films d'or (réf. 1) l'adsorption d'impuretés réduit considérablement la fraction lobulaire sans toutefois la supprimer totalement ; par contre, pour l'interaction d'un faisceau de He sur un film d'argent (réf. 6), l'effet de pressions isotropes de O_2, CO, $C_2H_2Cl_2$ de l'ordre de 4.10^{-5} torr était négligeable. HINCHEN et FOLEY (réf. 13) ont observé dans des mesures avec le platine que l'admission de O_2 et de H_2O transformait la réémission dirigée en réflexion diffuse, l'admission de CH_4 et de N_2 n'ayant pas d'effet.

Les valeurs de la température du gaz et de la surface ont une forte influence sur la distribution dans l'espace des molécules réémises. Pour un angle d'incidence de 45° le maximum du "lobe" de réémission se trouve dans la direction spéculaire si les deux températures sont égales. Il se déplace vers la normale à la surface si l'on augmente la température de la surface en gardant une valeur constante pour la température du gaz. En observant le flux réémis toujours sous un même angle, on devrait donc s'attendre à une diminution du signal en fonction de la température de la surface. C'est bien ce que nous constaterons expérimentalement : voir § 2.

2 - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATION QUALITATIVE

Les courbes de la figure 1 représentent la "fraction directe" α en fonction de la température de la surface dans le cas d'un faisceau de néon. La courbe 1 a été obtenue en nettoyant la surface avant chaque point de mesure par chauffage dans l'oxygène puis désorption éclair à 2300°K, pour les autres courbes nous opérions en présence d'une pression stationnaire isotrope d'oxygène.

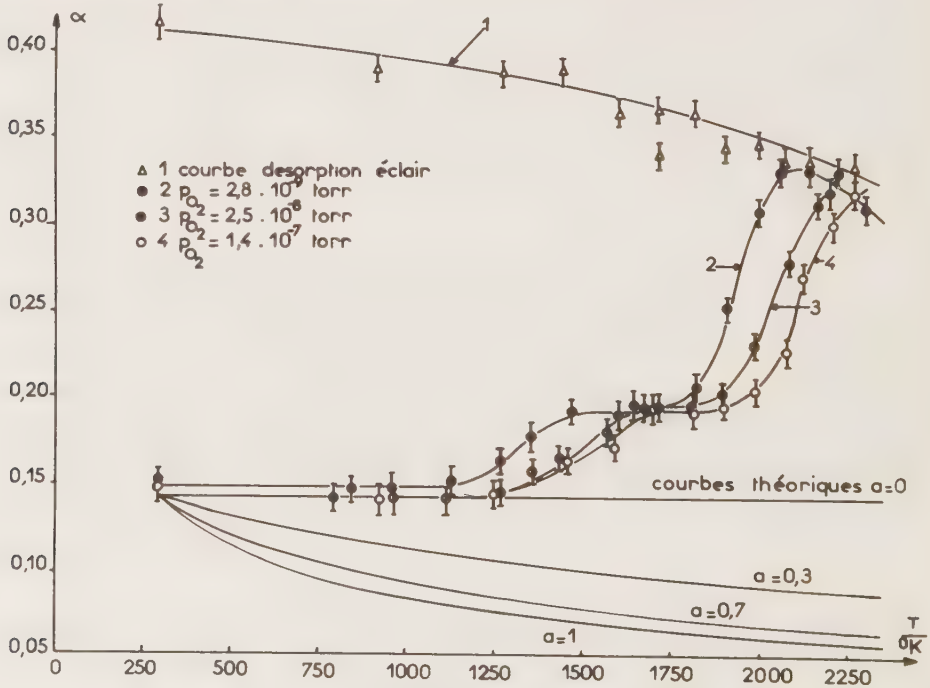


Fig. 1

"Fraction directe" α en fonction de la température pour diverses valeurs de la pression isotrope d'oxygène dans le cas d'un faisceau de Ne

La figure 2 montre que l'effet est sensiblement le même pour un faisceau d'hélium, mais qu'il est moins marqué dans le cas de l'argon.

Sur la figure 3 sont représentées les courbes obtenues soit sous une faible pression (2.10^{-9} torr) d'éthylène, soit sans introduction de gaz isotrope, c'est à dire en présence des gaz résiduels seuls (vide limite), la température du ruban étant toujours croissante ou toujours décroissante. On notera le faible écart entre les courbes 1 (Ne et pression isotrope d'éthylène), 2 (Ne sous "vide limite") mais après chauffage préalable du ruban pendant 2 heures sous une pression d'oxygène de l'ordre de 10^{-7} torr à 2100°K environ) et 3 (He sous "vide limite"). Pour l'argon (courbe 4), l'effet est très atténué.

Sur les figures 4 et 5 sont représentées les courbes obtenues avec des faisceaux de N_2 et de CH_4. Malgré la mauvaise précision de mesure ces figures montrent que la variation de α en fonction de la température est sensiblement atténuée dans le cas des gaz polyatomiques : pour le méthane nous n'observons pratiquement plus de variation de α.

Sur la figure 6, nous avons porté les résultats obtenus pour de l'hélium sur 3 rubans différents. Entre les deux courbes correspondant au ruban n° 1, ce dernier a subi de très nombreux traitements thermiques pendant plusieurs mois d'expériences. On constate que l'allure des courbes, obtenues sous une pression isotrope d'oxygène de quelques 10^{-8} torr, reste la même d'un ruban à l'autre, le phénomène observé est reproductible.

A titre de comparaison avec nos résultats expérimentaux, nous avons porté α (T) calculé selon la relation théorique (voir § II-3) pour différentes valeurs de "a" sur la figure 3. On voit que α ne peut que diminuer quand T croit. Quand T atteint 2000°K il tombe à 30 % de sa valeur à froid si le coefficient d'accommodation est égal à l'unité. On voit que l'allure des courbes expérimentales est complètement différente de celle des courbes théoriques et que l'hypothèse de la réémission suivant la loi du cosinus n'est pas justifiée. Même sur les figures 4 et 5 nous constatons que, malgré la grande dispersion des points de mesure et de l'effet considérablement atténué, il n'y a pas réflexion suivant la loi du cosinus.

Nous observons en outre que nous pouvons discerner 3 types différents de courbes expérimentales, que nous désignerons comme suit :

1 - les courbes du type "désorption éclair" (courbe 1 de la figure 1)*

2 - les courbes du type "gaz résiduel" (figure 3)

(*) Nous n'avons mesuré les courbes du type "désorption éclair" que pour les faisceaux de néon et d'hélium. Dans le cas des autres gaz, l'intérêt d'une telle mesure est trop faible à cause de la précision insuffisante.

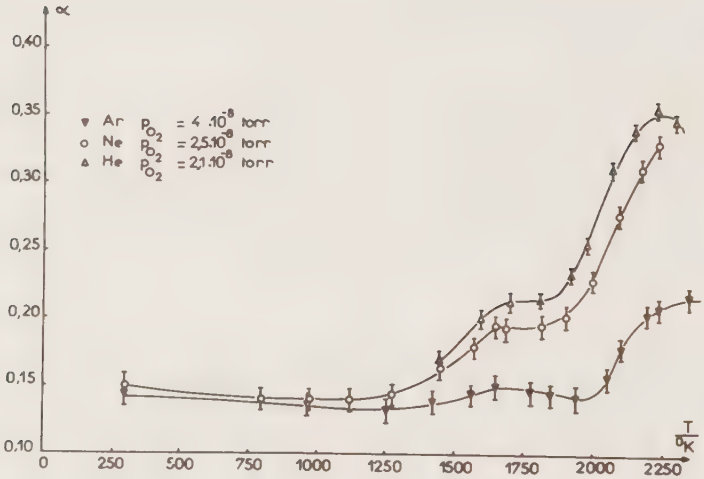


Fig. 2

"Fraction directe" α en fonction de la température en présence d'une pression isotrope d'oxygène dans le cas des faisceaux de Ne, He et Ar

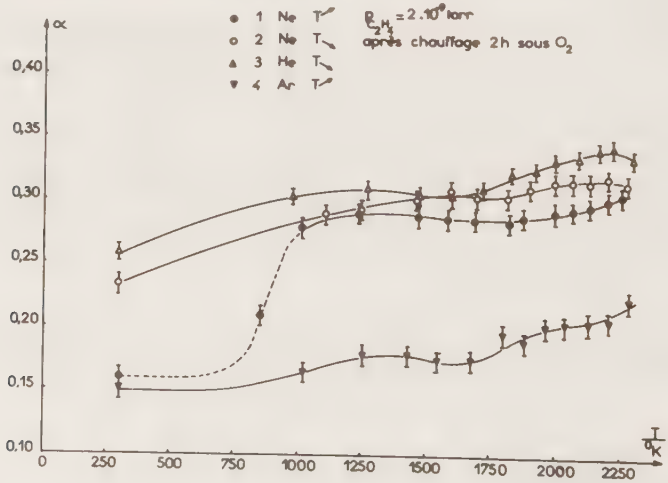


Fig. 3

"Fraction directe" α en fonction de la température dans différentes conditions dans le cas des faisceaux de Ne, He et Ar

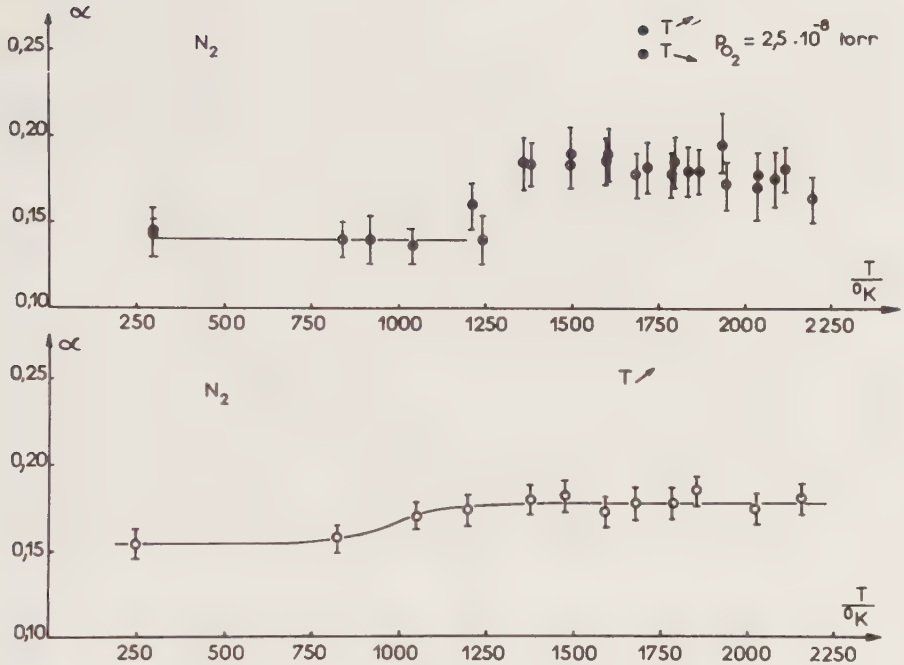


Fig. 4

"Fraction directe" α en fonction de la température dans le cas d'un faisceau de N_2 avec et sans pression isotrope d'oxygène

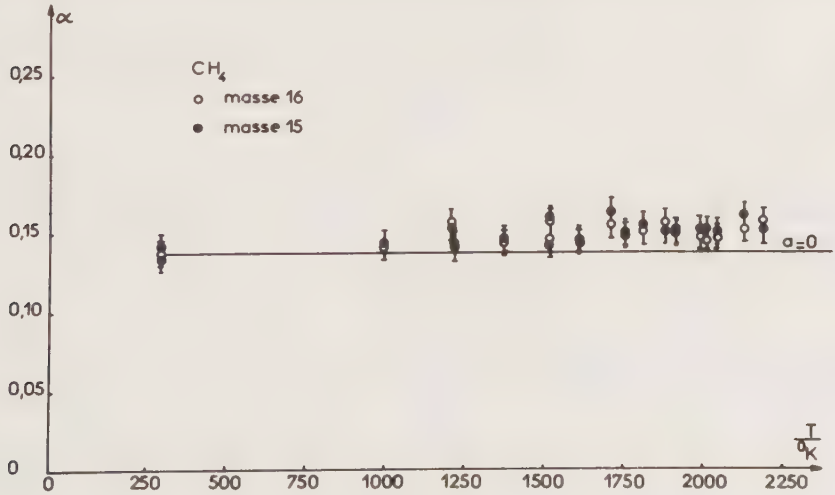


Fig. 5

"Fraction directe" α en fonction de la température dans le cas d'un faisceau de CH_4

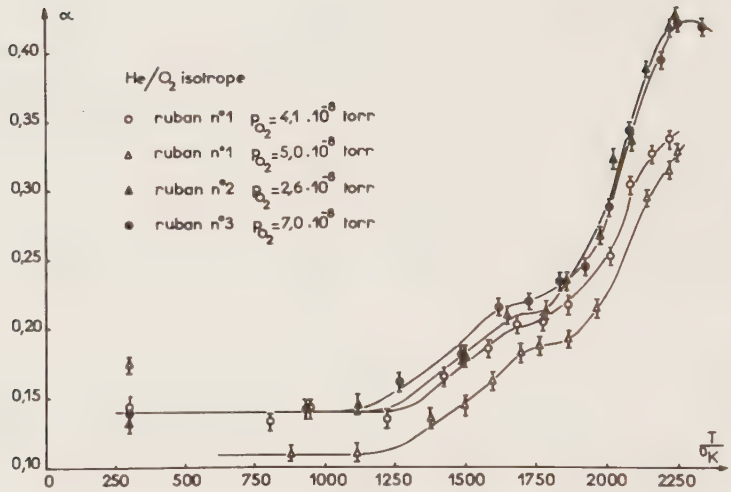


Fig. 6

"Fraction directe" α en fonction de la température en présence d'une pression isotrope d'oxygène pour différents rubans de tungstène dans le cas d'un faisceau de Ne

3 - les courbes du type "excès d'oxygène"
(courbes 2-4 sur la figure 1, figures 2 et 6)

Pour interpréter ces résultats, nous supposerons que :

- il y a réflexion dirigée sur le ruban de tungstène
- la loi de réémission est fortement influencée par l'état de la surface et la nature des espèces sorbées

La première hypothèse que nous ne pouvons pas vérifier car notre dispositif expérimental ne permet pas une mesure des molécules réémises dans d'autres directions que la direction spéculaire, est appuyée par les résultats d'autres auteurs comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent : la réflexion dirigée des faisceaux de gaz rare sur le tungstène a été observé expérimentalement.

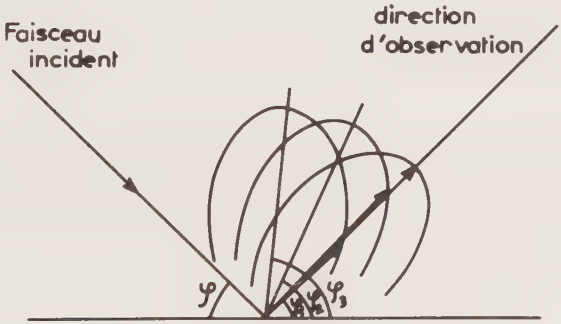
Elle implique d'ailleurs que la surface de nos rubans se compose de domaines monocristallins et que la rugosité de la surface ne soit pas trop grande**.

(**) Nous pensons que c'est justement à cause de la rugosité différente qu'il y a une petite différence du "pouvoir réflecteur" entre les rubans 2 et 3 et le ruban 1, ce dernier ayant servi à de nombreuses expériences avec des gaz réactifs.

En effet, l'examen sous microscope des rubans métalliques a démontré que le diamètre moyen des cristaux en surface est de 0,03 à 0,04 mm, les cristaux les plus grands ayant un diamètre supérieur à 0,1 mm. Rappelons que le diamètre moyen des cristaux est de 0,01 mm pour le tantale (réf. 14). La figure 7 représente une microphotographie du ruban n°2. On distingue le bord du ruban en haut sur la figure et on peut remarquer, en bas de la figure, les cicatrices de la recristallisation primaire.

La deuxième hypothèse s'explique par les différents types de courbes expérimentales.

Nous supposons que nos courbes du premier type (désorption éclair) représentent le comportement du faisceau sur la surface nue. Ceci est en accord avec les observations d'autres auteurs (cf. § 1) que le maximum du "lobe" qui se trouve dans la direction spéculaire à basse température se déplace vers la normale à la surface si l'on augmente la température de celle-ci. La forme de nos courbes du premier type se laisse facilement expliquer par le déplacement de l'axe d'un éllipsoïde selon une fonction $\varphi = f(T)$, comme le montre le croquis ci-joint :



Nous supposons que nos courbes du deuxième type (gaz résiduel) correspondent à une surface qui contient du carbone. Le faible écart entre les courbes 1 et 2 sur la figure 3 semble en effet indiquer que le dépôt de carbone provenant de la décomposition de l'éthylène (voir quatrième partie) favorise la réflexion dirigée. Notons à ce sujet que NUTT et CARTER (réf. 21) ont récemment étudié la réflexion de l'argon sur un ruban de tungstène en fonction de sa température et de la pression de divers gaz dans l'enceinte. Ils ont observé que la pyrolyse de vapeurs organiques produit une surface sur laquelle la part de réflexion spéculaire est plus grande. D'autre part SMITH (réf. 3,9) a obtenu une réflexion lobulaire sur un ruban de Nickel après l'avoir contaminé par pyrolyse d'acétylène.

Les impuretés carbonées du ruban peuvent venir de l'huile des pompes à diffusion ou sont introduites par diffusion à partir des machoires

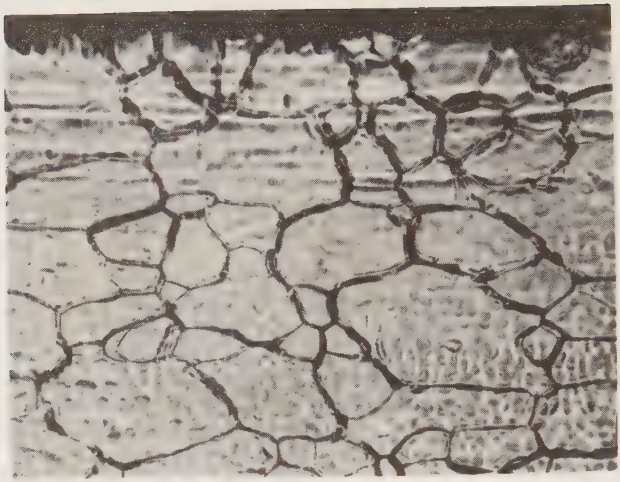


Fig. 7

Micrographie du ruban de tungstène (x 420)

en acier supportant le ruban. Le fait qu'un chauffage de deux heures sous oxygène ne modifie en rien l'allure des courbes s'explique aisément par la difficulté de nettoyer complètement un ruban de tungstène : BECKER, BECKER et BRANDES (réf. 20) ont chauffé un ruban de tungstène entre 10 et 50 heures sous oxygène pour réduire la teneur en carbone à une valeur négligeable.

La brusque augmentation de la valeur de α sur la courbe 1 de la figure 3 traduit l'effet de l'évaporation d'impuretés de la surface comme nous l'avons rapporté dans le paragraphe précédent*. La transition inverse est moins marquée (courbes 2 et 3) parce que la réadsorption d'impuretés est lente sous la pression résiduelle de 10^{-9} torr. Remarquons à ce sujet que les points à 300°K des courbes 2 et 3 sont instables et tendent vers la courbe 1.

Pour interpréter les résultats obtenus sous une pression isotrope d'oxygène (troisième type), nous admettrons qu'il y a chimisorption d'oxygène et que cette chimisorption se fait en deux couches superposées suivant un modèle proposé par SCHISSEL et TRULSON (réf. 15) et que la réémission des atomes incidents ne suit pas uniformément la loi du cosinus, mais une loi distincte pour chaque état de la surface.

(*) Remarquons à ce sujet que nous avons vérifié expérimentalement que la valeur de α reste inchangée jusqu'à une température de 700°K environ et augmente très rapidement à des températures supérieures à cette limite.

Cette loi serait du type "cosinus" si la deuxième couche adsorbée était complète (à basse température). La réémission serait partiellement lobulaire sur la première couche, et fortement dirigée sur la surface nue, c'est à dire pour les mesures à haute température et après désorption éclair. L'existence d'un palier intermédiaire sur les courbes des figures 1, 2 et 6 montre qu'il existerait un domaine d'existence bien défini d'une seule couche adsorbée.

Nous donnerons dans le paragraphe 4 une interprétation plus détaillée de ces courbes lors de la présentation des différents modèles α.

Remarquons à ce sujet que HINCHEN et FOLEY (réf. 13) ont trouvé expérimentalement qu'il y a réflexion diffuse sur le tungstène dans le cas des faisceaux d'oxygène. Ils ont attribué ce comportement à une couche d'oxyde ou d'oxygène chimisorbé et ont annoncé qu'on pourrait s'attendre à une réflexion dirigée à plus haute température du ruban (ils n'ont pas dépassé 750°K) à cause de la volatilité de ces oxydes. Nous n'avons pas pu observer un tel effet.

Il faut d'ailleurs noter que nous ne trouvons des courbes du troisième type que si l'apport d'oxygène est supérieur à sa consommation par les impuretés carbonées. En effet, si la pression d'oxygène est faible, on observe une courbe qui ressemble plutôt au deuxième type, comme le montre la courbe 3 de la figure 8. En plus nous avons pu observer un brusque changement de l'allure des courbes pendant une série de mesures (courbes 1 et 2 sur la figure 8). La courbe 1, obtenue à température croissante, est du deuxième type jusqu'à une température de 2000°K (flèche) où elle semble se transformer en une courbe du troisième type. En effet, nous obtenons, après avoir continué la mesure jusqu'à 2300°K pour les valeurs mesurées à température décroissante, une courbe du type excès d'oxygène. Nous interprétons ce comportement en supposant qu'une partie de l'oxygène est consommé par réaction avec les impuretés en surface. Avant la température de transition de 2000°K l'apport d'oxygène était inférieur à la vitesse de consommation par les impuretés et ce n'est qu'après l'élimination de ces dernières que la chimisorption d'oxygène peut avoir lieu**. C'est pourquoi nous avons chauffé pendant 90' à 120' sous oxygène avant chaque mesure.

En résumé, nous pouvons dire que la mesure de la "fraction directe" α nous permet de distinguer entre 3 états différents de la mesure :

(**) Ceci peut expliquer un résultat contradictoire de la littérature. SMITH, (réf. 3,9) étudiant sous un vide de l'ordre de 10^{-7} torr l'interaction d'un faisceau de gaz rare sur la surface d'un ruban de nickel, n'a trouvé une réflexion lobulaire que si la surface du métal était contaminée préalablement par la décomposition d'un hydrocarbure. HINCHEN et FOLEY (réf. 13), travaillant sous ultravide (jusqu'à 10^{-10} torr), n'ont pas observé ce phénomène et ont obtenu une réémission lobulaire avec le métal pur. Si l'on admet notre hypothèse, la contamination par le carbone dans les expériences de SMITH était nécessaire pour éliminer une chimisorption de l'oxygène de l'atmosphère résiduelle.

- la surface nue
- la surface contenant du carbone
- la surface recouverte partiellement d'oxygène chimisorbé

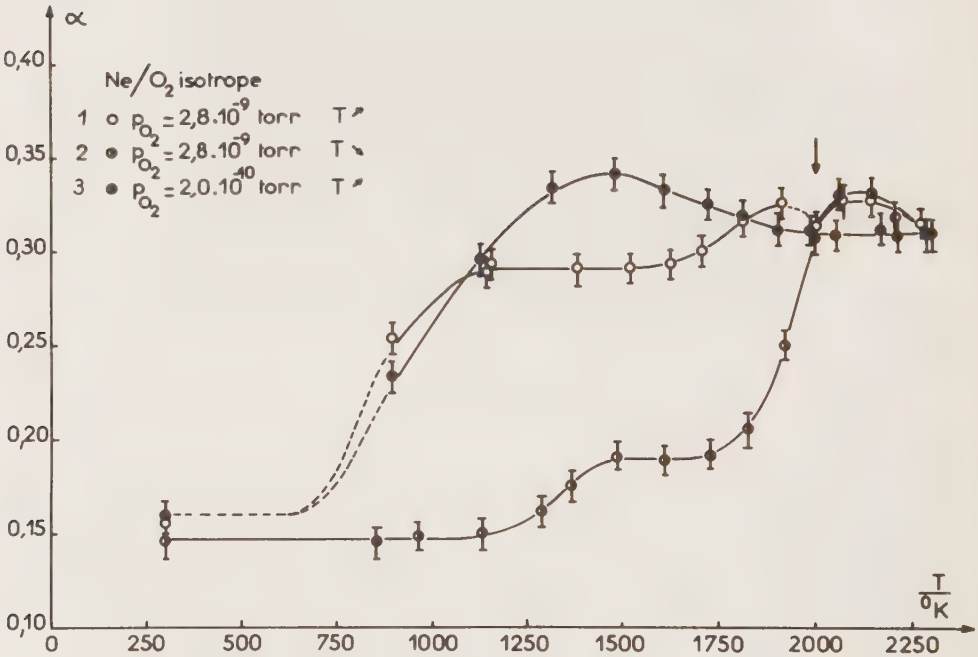


Fig. 8

"Fraction directe" α en fonction de la température pour diverses valeurs de la pression isotrope d'oxygène dans le cas d'un faisceau de Ne

3 - L'INFLUENCE DES DIFFERENTS GAZ ISOTROPES

Dans ce paragraphe sont décrits les résultats obtenus avec d'autres gaz isotropes que l'oxygène. Comme auparavant, nous avons trouvé :

- des courbes qui ne traduisent aucune influence du gaz isotrope : H_2, CO, N_2 ; courbes du deuxième type ("vide limite") ;

- des courbes qui montrent qu'il y a chimisorption d'oxygène en une ou deux couches : CO_2, N_2O, H_2O ; courbes du troisième type ("excès d'oxygène").

Dans le cas du CH_2Cl_2, nous avons observé une légère influence du gaz isotrope, la courbe restant du deuxième type.

31 - CAS DE H_2, CO, N_2

La figure 9 représente les résultats obtenus sous une pression isotrope de H_2, CO et N_2. Il est surprenant qu'il n'y ait visiblement pas d'influence du gaz isotrope, surtout dans le cas de N_2 où la couche adsorbée reste intacte jusqu'à des températures relativement élevées.

Il est généralement admis que l'azote s'adsorbe sur le tungstène sous forme atomique et que la désorption se fait sous forme moléculaire. Nous avons donc calculé la fraction recouverte de la surface θ en fonction de la température T pour notre valeur de la pression isotrope d'azote en utilisant pour la vitesse de désorption la relation proposée par HICKMOTT et EHRLICH (réf. 22) et comme probabilité d'adsorption la valeur proposée par KISLIUK (réf. 23) ; nous avons trouvé :

T/°K	1275	1120	1000
θ	0,1	0,5	0,9

Or, la courbe 1 de la figure 9 montre qu'il n'y a pratiquement pas de variation de la valeur de α entre la température de 1300°K où la surface est nue et de 1000°K où la couche d'azote adsorbé est presque complète. L'adsorption d'une couche d'azote ne semble pas influencer la proportion de molécules réémises dans la direction spéculaire.

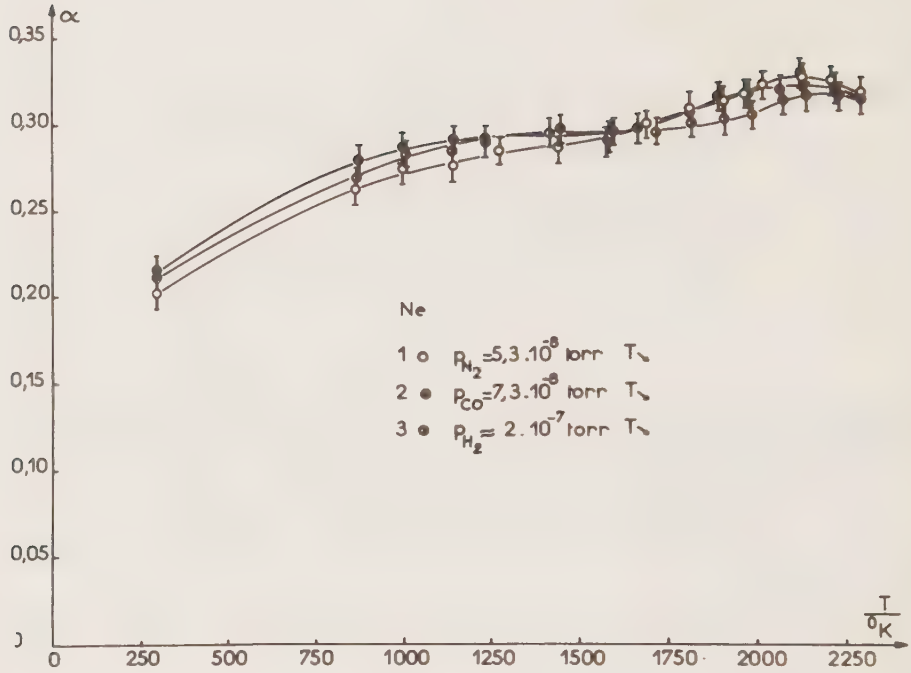


Fig. 9

"Fraction directe" α en fonction de la température en présence d'une pression isotrope de N_2, CO et H_2 dans le cas d'un faisceau de Ne

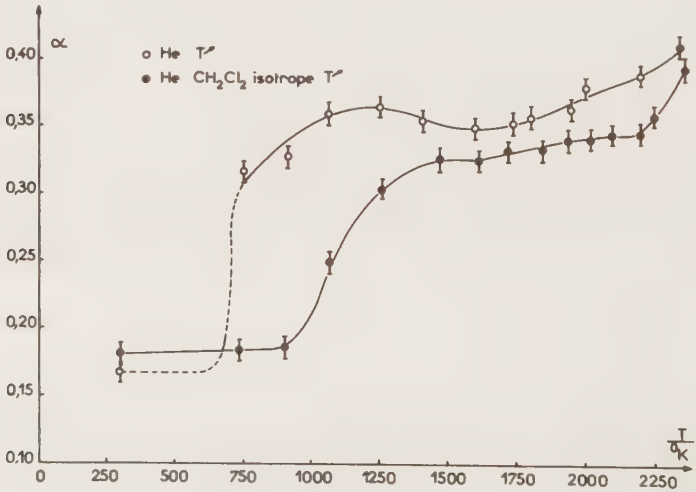


Fig. 10

"Fraction directe" α en fonction de la température avec et sans pression isotrope de CH_2Cl_2 dans le cas d'un faisceau de He

Nous n'avons pas fait le même calcul pour CO et H_2 car, dans ces cas, la désorption se fait à des températures plus basses où la précision de la mesure de la température n'est plus bonne.

32 - CAS DE CH_2Cl_2

La figure 10 représente les résultats d'une mesure avec CH_2Cl_2 comme gaz isotrope (courbe 2), la courbe 1 étant obtenue auparavant sous "vide limite". On peut remarquer que :

- sous CH_2Cl_2, on obtient une courbe du même type que sous "vide limite", mais CH_2Cl_2 où les produits formés lors de sa réaction (§ IV - 4) se désorbent à une température plus élevée que les "impuretés" résiduelles ;

- les valeurs de α sur la courbe 2 sont inférieures à celles de la courbe 1 ; il semble que la réaction du CH_2Cl_2 augmente la rugosité du ruban.

33 - CAS DE CO_2

Sur les figures 11 et 12, sont représentés les résultats expérimentaux obtenus sous une pression isotrope de CO_2.

a) La figure 11 montre les courbes obtenues pour plusieurs valeurs de la pression isotrope pour une température décroissante. On observe pour les températures élevées la même allure que dans le cas de l'oxygène, mais il n'y a visiblement pas de deuxième couche adsorbée.

Nous faisons l'hypothèse que CO_2 réagit suivant la réaction :

$$CO_2 + S^* = CO + O\text{-}S^* \qquad (1)$$

(où S^* désigne un site actif sur la surface de tungstène).

Remarquons à ce sujet que WALSH et coll. (réf. 24) admettent également la réaction (1) comme nous le verrons lors de la présentation de leur modèle cinétique au paragraphe 4.4.

La formation exclusive d'une seule couche chimisorbée s'explique par les valeurs des énergies de liaison qui entrent en jeu. L'énergie de liaison CO-O (ΔH_{298} = 125.75 kcal/mol. ; réf. 25) est inférieure à celle de $O\text{-}S^*$ (χ_1 = 144 kcal/mol.) mais supérieure à celle de la deuxième couche d'oxygène chimisorbé (χ_2 = 114 ou 120 kcal/mol. ; réf. 15 et 17).

b) La figure 12 représente les courbes obtenues pour une température croissante (toujours après chauffage sous oxygène pendant

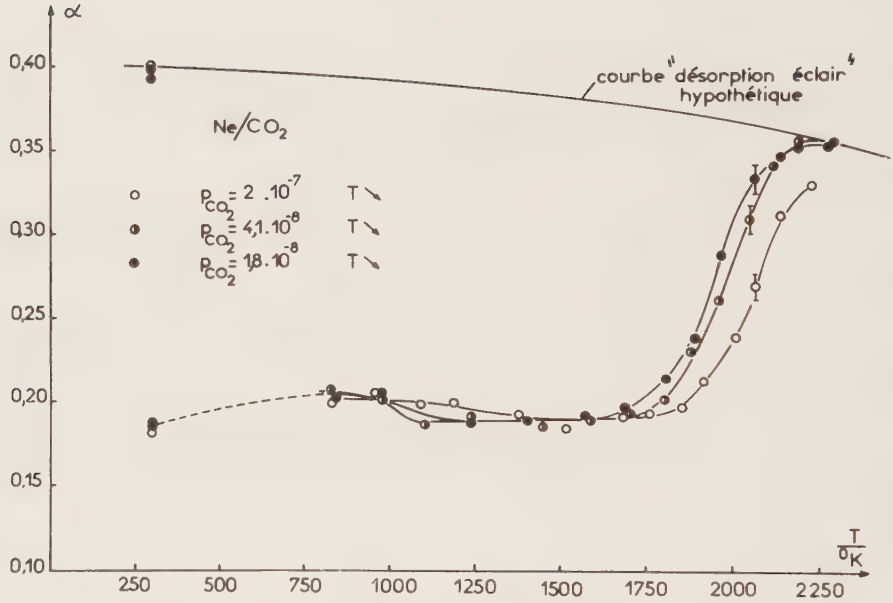


Fig. 11

"Fraction directe" α en fonction de la température pour diverses valeurs de la pression isotrope de CO_2 dans le cas d'un faisceau de Ne

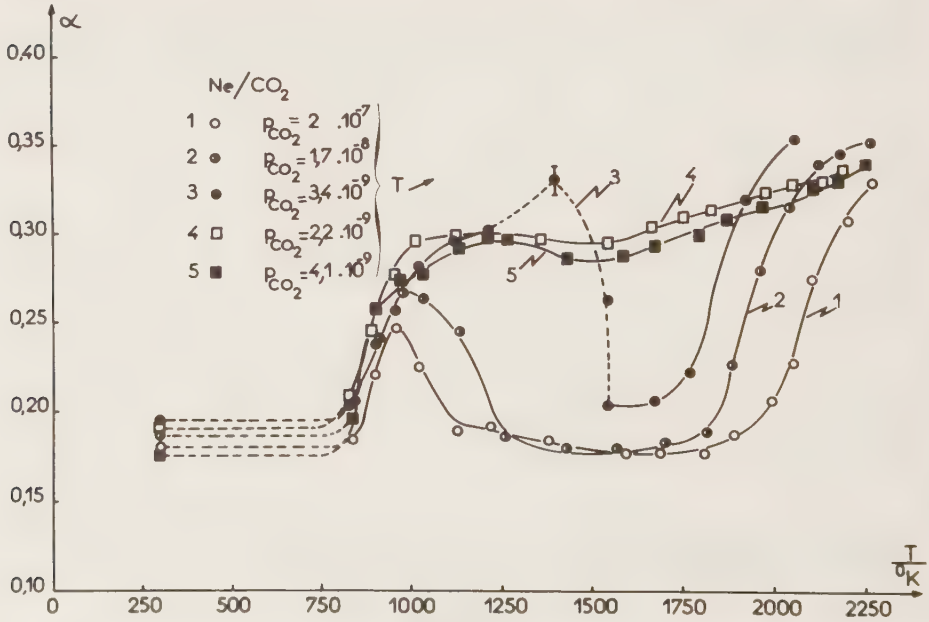


Fig. 12

"Fraction directe" α en fonction de la température pour diverses valeurs de la pression isotrope de CO_2 dans le cas d'un faisceau de Ne

90' à 120')**. On peut observer que :

- l'augmentation de la valeur de α à basses températures intervient à une température qui correspond à celle des courbes du deuxième type (voir fig. 3) que nous avons interprétées par la désorption d'impuretés ;

- la "bosse" formée est d'autant plus petite et descend d'autant plus vite que la pression isotrope est plus forte.

- en-dessous d'une pression limite, l'allure des courbes change et nous trouvons des courbes du deuxième type.

Pour expliquer cette allure singulière des courbes à température croissante, nous faisons la même hypothèse qu'au paragraphe précédent : il y a compétition entre l'apport d'oxygène et sa consommation par les impuretés carbonées. Cette hypothèse explique :

- l'existence d'une pression "limite" de CO_2 en-dessous de laquelle nous trouvons les courbes du deuxième type ;

- le fait que la "bosse" s'étende sur un domaine de température d'autant plus large que la pression de CO_2 est plus faible.

Remarquons à ce sujet que la pression "limite" est de l'ordre de quelques 10^{-9} torr pour le CO_2, alors qu'elle était de quelques 10^{-10} torr pour l'oxygène.

Sur la courbe 3 de la figure 12, nous observons la transition entre les courbes du deuxième et du troisième type. Dans ce cas, la surface devrait passer de l'état où elle contient du carbone à l'état où elle est recouverte d'une couche d'oxygène chimisorbé par l'intermédiaire de la surface propre. La valeur élevée de α pour la température de 1310°K s'explique donc facilement et appuie notre hypothèse.

La figure 12 montre d'ailleurs que la valeur de la pression "limite" est très critique et que la "concentration" des impuretés n'est pas reproductible : ainsi la courbe 5, obtenue sous une pression légèrement supérieure à celle de la courbe 3, reste du deuxième type, et ne montre pas le phénomène de transition.

Nos expériences avec N_2O ou H_2O, comme gaz isotrope, ont donné des résultats semblables à ceux obtenus avec le CO_2.

(**) Les deux points expérimentaux de la courbe 3 sur la figure 12 qui sont reliés en pointillés, sont instables. Nous avons attendu 30' entre les deux points à 1555°K de façon que le ruban soit pendant 60' à cette température à la fin de la mesure de la valeur inférieure de α.

4 - INTERPRETATION QUANTITATIVE : ELABORATION D'UN MODELE MATHEMATIQUE

41 - PROPOSITION DE DEUX MODELES MATHEMATIQUES

Comme nous l'avons dit lors de l'interprétation qualitative de nos résultats (§ III-2), nous attribuons la forme des courbes obtenues sous une pression isotrope d'oxygène à l'influence de l'oxygène chimisorbé. Le palier intermédiaire sur ces courbes (cf. figure 1) semble en outre indiquer que la chimisorption d'oxygène se fait en deux états différents, déterminé chacun par une énergie de liaison bien définie.

Nous appelons état 1 celui dans lequel l'oxygène est fortement lié à la surface, et l'état 2 celui où l'énergie de liaison est moins grande. On peut ainsi définir 3 fractions différentes de la surface :

θ_m la fraction nue ;
θ_1 la fraction recouverte du premier état d'oxygène chimisorbé ;
θ_2 la fraction recouverte de la deuxième espèce d'oxygène chimisorbé.

Pour aboutir à une relation qui donne la "fraction directe" α en fonction des divers θ_i, nous faisons les hypothèses suivantes :

- Le nombre de molécules du faisceau incident réémises d'une fraction θ_i de la surface, est égal au nombre de molécules qui subissent un choc sur cette fraction θ_i : c'est à dire qu'il n'y a ni consommation, ni diffusion superficielle ;

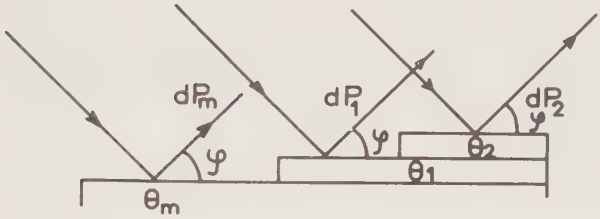
- Il y a trois lois de réémission différentes et spécifiques pour chaque fraction θ_i de la surface. Cette loi serait du type "cosinus" si la fraction θ_2 était complète (à basse température), la réémission serait partiellement lobulaire sur la fraction θ_1 et fortement dirigée sur la surface nue.

On peut maintenant imaginer que l'adsorption de l'oxygène se fait de deux façons différentes :

- Il y a chimisorption en deux couches superposées ce qui mène à notre modèle 1 ;

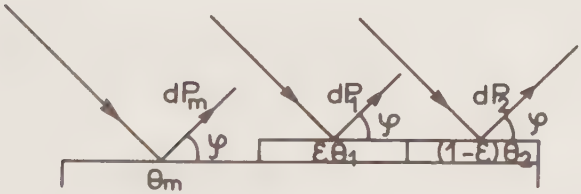
- Il y a chimisorption en une seule couche mais sur deux sortes de sites énergétiquement différents : modèle 2.

Le croquis ci-dessous représente les deux modèles.



MODELE 1

$\theta_1 + \theta_m = 1$



MODELE 2

$\varepsilon\theta_1 + (1-\varepsilon)\theta_2 + \theta_m = 1$

Dans le cas du modèle 1, la deuxième couche se forme par adsorption sur la première couche, la fraction "libre" de celle-ci est ainsi donnée par le terme $(\theta_1 - \theta_2)$.

Dans le cas du modèle 2, nous introduisons pour des commodités de calcul* un paramètre ε qui représente la proportion de la surface "disponible" pour l'adsorption du premier état d'oxygène. De ce fait, la fraction de la surface recouverte par cet état est donnée par $\varepsilon\theta_1$ et celle recouverte de la deuxième espèce d'oxygène par $(1 - \varepsilon)\ \theta_2$. La somme des différentes fractions de surface est naturellement égale à l'unité comme il est écrit sur le croquis.

Le nombre de molécules réémises par les trois fractions de la surface s'écrit donc :

(*) Ainsi les θ_i varient de nouveau de 0 à 1.

$$\dot{N}_m = \dot{N}_{13}\,\theta_m \qquad \dot{N}_m = \dot{N}_{13}\,\theta_m$$

$$\dot{N}_1 = \dot{N}_{13}\,(\theta_1-\theta_2) \qquad \dot{N}_1 = \dot{N}_{13}\,\varepsilon\theta_1$$

$$\dot{N}_2 = \dot{N}_{13}\,\theta_2 \qquad \dot{N}_2 = \dot{N}_{13}\,(1-\varepsilon)\theta_2$$

avec $\sum \dot{N}_i = \dot{N}_{13}$ (nombre de molécules incidentes)

(modèle 1) (modèle 2)

Or, comme nous l'avons écrit au paragraphe II.3, chaque molécule incidente a la probabilité dP d'être réémise dans l'élément d'angle solide $d\omega$ autour d'une direction faisant un angle φ avec la normale à la surface après son choc sur celle-ci. Nous avons donc trois probabilités élémentaires dP_i spécifiques pour chaque fraction θ_i de la surface :

$$dP_i = f_i\,(\varphi)\,d\omega$$

et nous posons comme auparavant :

$$\Phi_i = \frac{f_i\,(\varphi)}{\int_\omega f_i(\varphi)\,d\omega}$$

D'autre part, nous avons vu que le signal Z_3 (X,M) est proportionnel à la densité des molécules "directes" dans la source du détecteur :

$$Z_3\,(X,M) = C'\,(X,M)\,n_3 = C'\,(X,M)\sum_i n_{3,i}$$

et en utilisant les relations développées au paragraphe II.3, cette densité de molécules "directes" en provenance de la fraction θ_i de la surface, s'écrit :

$$n_{3,i} = \theta_i\,\Phi_i\,\frac{1}{v_{d,i}}\,\frac{1}{r^2}\,\dot{N}_{13}$$

Le signal Z_2 dû aux molécules "indirectes" s'écrit comme auparavant :

$$Z_2\,(X,M) = C\,(X,M)\,\frac{\dot{N}_{13}}{S_3} = C\,(X,M)\,\frac{4\dot{N}_{13}}{q_3\,v}$$

et on obtient finalement pour la fraction directe α :

$$\alpha = \frac{Z_3}{Z_2 + Z_3} = \frac{\sum_i \Phi_i\,A_i\,\theta_i}{K + \sum_i \Phi_i\,A_i\,\theta_i}$$

où

$$A_i = \frac{v}{v_{d,i}}$$

et K la constante obtenue au paragraphe 3 de la deuxième partie.

En posant :

$$W_i = \frac{\Phi_i\,A_i}{K}$$

il en résulte:

$$\alpha = \frac{\sum_i W_i \theta_i}{1 + \sum_i W_i \theta_i}$$

et en introduisant les trois fractions de surface, nous obtenons finalement pour le premier modèle :

$$\boxed{\alpha_I = \frac{W_m\theta_m + W_1(\theta_1-\theta_2) + W_2\theta_2}{1 + W_m\theta_m + W_1(\theta_1-\theta_2) + W_2\theta_2}} \qquad (1)$$

et pour le second modèle :

$$\boxed{\alpha_{II} = \frac{W_m\theta_m + \varepsilon\, W_1\theta_1 + (1-\varepsilon)\, W_2\theta_2}{1 + W_m\theta_m + \varepsilon\, W_1\theta_1 + (1-\varepsilon)\, W_2\theta_2}} \qquad (2)$$

Nous nous trouvons donc en présence d'un modèle à 5 paramètres :

- le modèle 1 : $\alpha_I = f\ (\theta_1, \theta_2, W_m, W_1, W_2)$

et d'un modèle à 6 paramètres :

- le modèle 2 : $\alpha_{II} = f\ (\theta_1, \theta_2, W_m, W_1, W_2, \varepsilon)$

Or, dans le cas du modèle 2, nous introduisons dès à présent, une <u>hypothèse supplémentaire</u> :

- les deux états d'oxygène adsorbé influencent de la même façon la réémission des molécules incidentes, nous pouvons écrire $W_1=W_2$.

Cette hypothèse réduit le modèle 2 également à un modèle à 5 paramètres :

$$\alpha_{II} = f\ (\theta_1, \theta_2, W_m, W_2, \varepsilon)$$

Nous allons voir par la suite que nous déterminons les différents paramètres W_i à partir des valeurs expérimentales de α, obtenues dans des conditions singulières :

- les valeurs de la courbe désorption éclair α_m (T)
- les valeurs obtenues à basse température α_2
- la valeur correspondant au palier intermédiaire α_1

Nous obtenons ainsi un système de trois équations qui permet d'évaluer les 3 paramètres (W_1, W_2, W_m) ou (W_2, W_m, ε) à l'aide des trois grandeurs expérimentales α_m, α_2, α_1.

Suivant l'hypothèse selon laquelle nos courbes du type "désorption-éclair" représentent la surface nue, nous obtenons à l'aide de ces courbes (par exemple la courbe 1 sur la figure 1) W_m pour chaque température :

$$W_m = \frac{\alpha_m}{1 - \alpha_m} \qquad (\theta_m = 1 \; ; \; \theta_1 = \theta_2 = 0)$$

Pour les valeurs expérimentales obtenues à basses températures, nous supposons que la chimisorption est complète :

$$W_2 = \frac{\alpha_2}{1 - \alpha_2} \qquad (\theta_m = 0 \; ; \; \theta_1 = \theta_2 = 1)$$

et que W_2 est indépendant de la température.

Pour obtenir W_1 ou ε nous introduisons une hypothèse supplémentaire : nous supposerons que le palier intermédiaire des courbes expérimentales correspond à une surface où le second état d'oxygène est complètement désorbé, tandis que la couche formée par le premier état, reste complète :

$$\theta_1 = 1 \; ; \; \theta_2 = 0$$

Il en résulte pour le modèle 1 :

$$W_1 = \frac{\alpha_1}{1 - \alpha_1} \qquad (\theta_m = 0 \; ; \; \theta_2 = 0 \; ; \; \theta_1 = 1)$$

où nous supposons en outre que W_1 est indépendant de la température ; et pour le second modèle :

$$\varepsilon = \frac{\dfrac{\alpha_m}{1 - \alpha_m} - \dfrac{\alpha_1}{1 - \alpha_1}}{\dfrac{\alpha_m}{1 - \alpha_m} - \dfrac{\alpha_2}{1 - \alpha_2}} \qquad (\theta_2 = 0 \; ; \; \theta_1 = 0 \; ; \; \theta_m = 1-\varepsilon)$$

Les paramètres W_i et ε déterminés, il nous reste alors deux fonctions connues :

$$\alpha_I = f\,(\theta_1, \theta_2) \qquad \text{et} \qquad \alpha_{II} = f\,(\theta_1, \theta_2)$$

Or, l'expérience nous fournit la variation de α avec la pression d'oxygène et avec la température :

$$\alpha_{exp} = f\,(P_{O_2}, T)$$

Nous chercherons donc un <u>modèle cinétique</u> pour rendre compte de la variation de θ_1 et de θ_2 avec la température et la pression d'oxygène et ensuite nous comparerons les valeurs de α_I et α_{II} calculées suivant ce modèle cinétique avec nos courbes expérimentales.

42 - MODELES CINETIQUES DE L'ADSORPTION D'OXYGENE SUR LE TUNGSTENE

Jusqu'ici, nous avons toujours parlé de 2 états d'oxygène

chimisorbé sans préciser sous quelle forme cette chimisorption a lieu. L'étude bibliographique des multiples études du système oxygène-tungstène montre que les résultats obtenus sont contradictoires. Bien que la plupart des auteurs admettent maintenant une adsorption d'oxygène en deux états, il n'y a même pas l'unanimité sur cette question. Les contradictions se multiplient si l'on compare les mécanismes élémentaires proposés et le désaccord devient complet pour les valeurs des énergies de liaison.

Ainsi, nous sommes obligés de choisir un modèle sous le seul critère qu'il soit suffisamment détaillé pour nous fournir toutes les données pour l'évaluation des différentes fractions de surface θ_i. Nous allons voir par la suite que notre choix permet d'interpréter quantitativement nos mesures expérimentales.

Lors d'une étude par spectrométrie de masse de l'oxydation du tungstène à hautes températures (1400-3150°K) et à des pressions jusqu'à 2.10^{-4} torr, SCHISSEL et TRULSON (réf. 15) ont proposé un modèle détaillé pour l'interprétation de leurs résultats expérimentaux. Ce modèle était repris par WALSH et coll. (réf. 17) qui ont étudié la même réaction dans un domaine de température comprises entre 2000 et 3300°K et sous des pressions variant de 0.11 à 11.5 torr.

PREMIER MODELE

Le modèle est basé sur les hypothèses suivantes :

- Il y a adsorption dissociative d'oxygène en deux couches superposées ; l'adsorption d'un atome O sur un site actif S^* de la surface nue créant un deuxième site S^{**} ;

- Il y a désorption atomique de la première couche et désorption sous forme d'atomes et de molécules pour la seconde couche ;

- La vitesse d'oxydation du tungstène et d'évaporation des oxydes volatils formés est petite devant la vitesse d'adsorption et de désorption d'oxygène. L'équilibre d'adsorption n'est pas perturbé par la réaction chimique ;

- Les rendements d'adsorption γ et γ' par chocs sur les sites actifs, sont égaux à 1.

Pour la première couche, nous considérons donc les réactions élémentaires suivantes :

$$2\,S^* + O_2\,(g) \underset{}{\overset{g}{\rightleftharpoons}} 2\,O^* \qquad \text{adsorption}$$

$$O^* \overset{k_3}{\rightarrow} O\,(g) + S^* \qquad \text{désorption}$$

En régime stationnaire, on peut donc écrire :

$$\frac{1}{\sigma}\,\frac{d\theta}{dt}\,1 = 2\,\gamma\,g\,(1-\theta_1)^2 - k_3\theta_1 = 0 \quad \text{car} \quad \theta_1 + \theta_m = 1$$

où σ = l'aire d'un site élémentaire

g = la densité de chocs sur l'unité de surface en molécules/cm^2.s

Avec : $$A = \frac{k_3}{2g} \qquad (\gamma = 1) \qquad (3)$$

on obtient pour la fraction de la surface recouverte par la première couche :

$$\theta_1 = \frac{1}{2}(2 + A)\left(1 - \sqrt{1 - \left(\frac{2}{2+A}\right)^2}\right) \qquad (6)$$

Pour la deuxième couche, nous considérons les réactions élémentaires :

$$2\,S^{**} + O_2\,(g) \underset{k_4}{\overset{g}{\rightleftharpoons}} 2\,O^{**}$$

$$O^{**} \xrightarrow[k_5]{} O\,(g) + S^{**}$$

On trouve donc en régime stationnaire :

$$\frac{1}{\sigma}\frac{d\theta_2}{dt} = 2\,\gamma'\,(\theta_1 - \theta_2)^2\,g - 2\,k_4\theta_2^{\,2} - k_5\theta_2$$

et avec : $$B = \frac{k_4}{g} \quad (4) \quad ; \quad C = \frac{k_5}{4g} \quad (5) \quad ; \quad (\gamma' = 1)$$

on obtient finalement :

$$\theta_2 = \frac{(C + \theta_1) - \sqrt{(C + \theta_1)^2 - \theta_1^{\,2}\,(1-B)}}{(1 - B)} \qquad (7)$$

Les constantes de vitesse des réactions élémentaires sont données sous la forme :

$$k_i = K_i \exp(-H_i/RT) \quad (cm^{-2}\,s^{-1})$$

Le tableau suivant groupe les valeurs proposées par les différents auteurs :

	K_3	H_3	K_4	H_4	K_5	H_5
SCHISSEL et TRULSON (15)	$5{,}0.10^{28}$	$1{,}44.10^5$	$5{,}0.10^{28}$	$0{,}89.10^5$	$1{,}2.10^{29}$	$1{,}14.10^5$
JOHNSON et VICK (16)	$1{,}25.10^{28}$	$1{,}47.10^5$				
WALSH et coll. (17)	$4{,}76.10^{28}$	$1{,}44.10^5$	$4{,}2.10^{29}$	$0{,}97.10^5$	$4{,}2.10^{29}$	$1{,}2.10^5$

L'hypothèse selon laquelle le rendement d'adsorption d'oxygène sur un site actif est égal à l'unité, est en contradiction avec un certain nombre d'auteurs qui ont mesuré des rendements d'adsorption de l'ordre de 10^{-1} (réf. 20,26,27). Elle est, par contre, appuyée par HOGAN et KING (réf. 28) et par les résultats de nos mesures avec de l'oxygène comme gaz de faisceau (voir quatrième partie).

Il est intéressant de noter que Mc CARROLL (réf. 29), utilisant la technique de désorption-éclair, a observé que la vitesse de formation des oxydes de tungstène est 100 fois inférieure à celle de l'oxygène atomique. Ceci semble confirmer l'hypothèse de SCHISSEL et TRULSON selon laquelle l'équilibre d'adsorption n'est pas perturbé par l'oxydation du métal.

En ce qui concerne les deux premières hypothèses, il semble maintenant bien acquis que la première couche est formée par chimisorption dissociative et que la désorption se fait sous forme atomique. Les résultats de BECKER et coll. et de AGEEV et IONOV (réf. 20, 27) qui ont trouvé une désorption moléculaire, semblent donc erronés. La valeur de l'énergie de liaison trouvée par SCHISSEL et TRULSON est en très bon accord avec la plupart des données expérimentales d'autres auteurs, comme le montre un tableau des valeurs d'énergie de liaison publié dans un article récent de ENGELMAIER et STICKNEY (réf. 31).

La forme sous laquelle l'oxygène s'adsorbe et se désorbe en deuxième couche, n'est pas encore clairement définie. Il est même possible qu' la seconde couche ne se forme pas au-dessus de la première, mais qu'il y ait pénétration d'atomes d'oxygènes sous la surface du métal (réf. 30).

L'application du modèle de SCHISSEL et TRULSON aux basses températures où le deuxième état d'oxygène est stable, reste donc sujette à caution.

Ceci est d'autant plus vrai que leurs valeurs numériques des énergies de liaison sont erronées. L'énergie de liaison d'oxygène atomique H_5 et l'énergie de désorption moléculaire H_4 sont liées à l'énergie de dissociation d'oxygène gazeux ΔH_D par la relation :

$$H_5 - 1/2\ H_4 = \Delta H_D/2 = 59 \text{ kcal/mole}$$

Or, SCHISSEL et TRULSON trouvent expérimentalement pour cette différence 69kcal/mole, ce qui introduit une erreur de 20 kcal/mole pour H_4 si l'on admet que leur valeur pour H_5 est exacte*. (Ceci n'est certainement pas vrai car ils ont obtenu les deux valeurs ensemble par optimisation). A l'aide de la relation écrite ci-dessus, nous avons néanmoins recalculé H_4 en gardant l'ancienne valeur de H_5 ; les valeurs modifiées de SCHISSEL et TRULSON (cf. tableau (1) à la fin de ce chapitre) correspondent à ce calcul.

DEUXIEME MODELE

Un deuxième modèle pour l'interaction oxygène-tungstène qui fait intervenir une seule couche adsorbée avec deux sortes de sites énergétiquement différents a été proposé par WEIERSHAUSEN (réf. 32). Dans ce modèle, le nombre des deux sites était du même ordre de grandeur (θ_1 varie

(*) On peut faire le même reproche à WALSH et collaborateurs, car on obtient en utilisant leurs valeurs :

$$H_5 - 1/2\ H_4 = 71 \text{ kcal/mole}$$

de 0 à 0.6, θ_2 de 0 à 0.4 ; le paramètre ε introduit au § précédent, est donc égal à 0.6). Nous n'avons retenu que l'idée principale de ce modèle et utilisé pour le calcul les valeurs numériques de SCHISSEL et TRULSON car les valeurs des énergies de liaison rapportées par WEIERSHAUSEN sont trop faibles pour expliquer nos résultats expérimentaux, bien qu'elles soient en accord avec quelques résultats expérimentaux (réf.33,34,20). Nous allons tenir compte de cette modification lors de la discussion des différents modèles proposés.

Nous utiliserons donc les données numériques du modèle cinétique proposé par SCHISSEL et TRULSON pour calculer, à l'aide des formules (6) et (7), les fractions de surface θ_1 et θ_2 en fonction de la température et pour une pression d'oxygène déterminée. En utilisant les valeurs calculées de θ_1 (T,P_{O_2}) et θ_2 (T,P_{O_2}) nous obtiendrons, à l'aide des relations (1) et (2) du § 4.1, les courbes théoriques pour la fraction directe que nous comparerons dans le paragraphe suivant avec les résultats expérimentaux.

43 - COMPARAISON ENTRE MODELE ET EXPERIENCE

PREMIERE ETAPE

Sur la figure 13, sont portés en fonction de la température, nos résultats expérimentaux obtenus sous une pression d'oxygène de $2,8.10^{-8}$ torr et trois courbes théoriques calculées pour le modèle 1 à l'aide de la

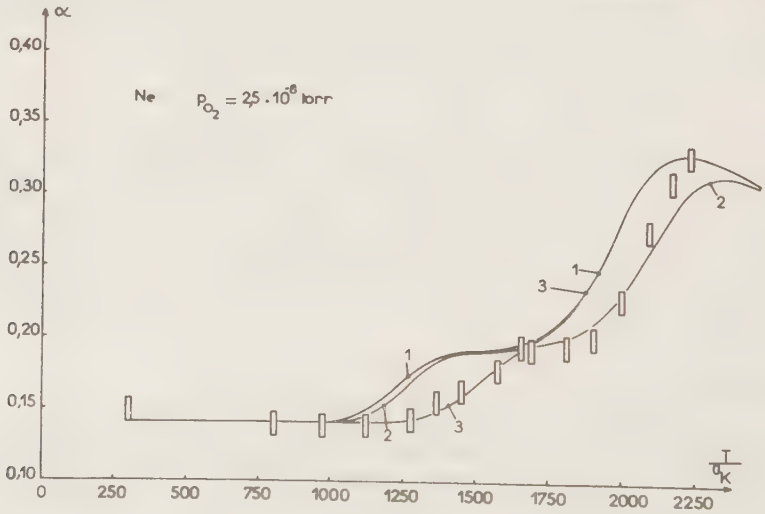


Fig. 13

Comparaison entre le modèle mathématique et les résultats expérimentaux dans le cas d'un faisceau de Ne (voir texte)

relation (1) du § 4.1. La différence entre ces trois courbes s'explique par le fait que nous avons utilisé pour le calcul des θ_i des constantes cinétiques différentes, c'est à dire :

- pour la courbe 1 les valeurs proposées par SCHISSEL et TRULSON
- pour la courbe 2 les valeurs proposées par WALSH et coll.
- pour la courbe 3 les valeurs de SCHISSEL et TRULSON, modifiées par nous

On trouvera sur le tableau 1 à la fin du paragraphe les valeurs numériques de ces constantes cinétiques.

La figure 13 montre que :

- les points expérimentaux obtenus à haute température et qui traduisent la transition première couche → surface nue, se trouvent entre les courbes calculées à l'aide des données de SCHISSEL et celles de WALSH ;

- à des températures qui correspondent à la transition seconde couche → première couche, seule la courbe 3 est en bon accord avec l'expérience, mais dans ce cas il n'y a plus de palier intermédiaire.

DEUXIEME ETAPE

Bien que ces courbes montrent grossièrement l'allure des courbes expérimentales, il n'y a pas d'accord entre prévisions théoriques et expérience. Nous sommes donc amenés à varier les paramètres cinétiques proposés dans la littérature.

Pour cela, nous avons opéré en sens inverse, c'est à dire que nous avons cherché les valeurs des paramètres qui donnent le meilleur accord entre les courbes théoriques calculées et les points expérimentaux. Le calcul a été effectué sur un ordinateur IBM 1130 suivant la méthode d'optimisation de ROSENBROCK ; le programme a été mis au point au laboratoire par M. OSTROWSKY et Mlle. ROY.

Dans l'expression des constantes de vitesses, nous avons toujours gardé constantes les énergies d'activation en ne modifiant que les facteurs préexponentiels, c'est à dire que nous avons optimisés sur deux paramètres :

- dans le cas des données proposées par WALSH* et collaborateurs, les paramètres K_3 et $K_4 = K_5$;

- dans le cas des valeurs de SCHISSEL et TRULSON modifiées, les paramètres $K_3 = K_5$ et K_4**.

La figure 14 représente les courbes théoriques calculées à

(*) Nous avons choisi les valeurs de WALSH parce que nous les utiliserons également pour l'interprétation des résultats obtenus sous pression isotrope de CO_2

l'aide des valeurs optimisées. On constate que les courbes 1 (valeurs de WALSH) et 2 (valeurs de SCHISSEL modifiées) sont pratiquement confondues malgré la différence entre les énergies d'activation des constantes de vitesse k_4 et K_5 utilisées (cf. tableau 1). Il semble donc qu'un choix judicieux des facteurs préexponentiels de ces constantes de vitesse peut annuler l'effet d'une différence des valeurs des énergies d'activation.

La courbe 3 est calculées suivant la relation (2) du § 4.1 correspondant au deuxième modèle, mais en utilisant les mêmes valeurs des énergies d'activation que la courbe 1***.

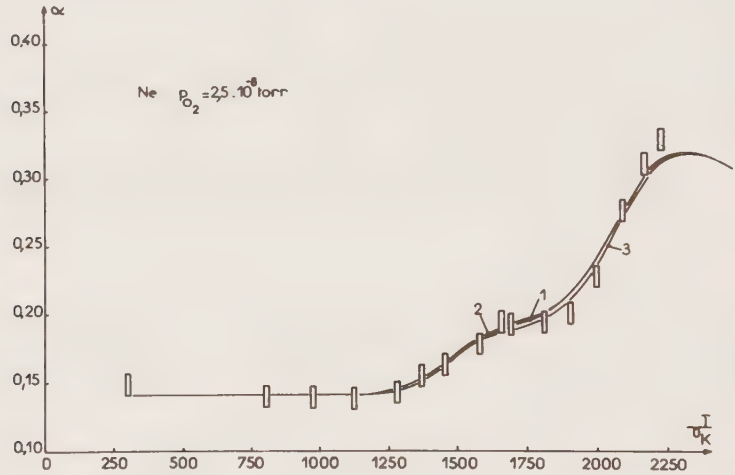


Fig. 14

Comparaison entre le modèle mathématique et les résultats expérimentaux dans le cas d'un faisceau de Ne (voir texte)

(**) Nous avons posé $K_3=K_5$ et $K_4 \neq K_5$, car il semble peu probable que les facteurs préexponentiels des constantes de vitesse de désorption atomique et moléculaire soient égales, compte tenu de la différence entre les deux complexes activés.

(***) Dans ce cas, nous avons optimisé 3 paramètres : K_3, K_4 et ε car les résultats obtenus contredisent l'hypothèse selon laquelle le palier intermédiaire est caractérisé par la condition $\theta_2 = 0$ et $\theta_1 = 1$. Toutefois, l'optimisation ne modifie que légèrement la valeur de ε :

- la valeur calculée suivant l'hypothèse initiale est égale à 0,817
- la valeur optimisée est égale à 0,827

La figure 14 montre que :

- l'optimisation a amélioré l'accord entre courbes théoriques et courbes expérimentales, mais les courbes calculées ne montrent plus le palier intermédiaire des courbes expérimentales ;

- l'écart entre les courbes suivant le modèle 1 et le modèle 2 est inférieur à la précision de mesure.

Les résultats obtenus avec les deux modèles mathématiques proposés sont donc insuffisants pour interpréter correctement les résultats expérimentaux.

Aucune amélioration n'a pu être obtenue en modifiant les valeurs des paramètres du modèle cinétique. Nous avons en effet, essayé d'optimiser et les facteurs préexponentiels et les énergies d'activation des constantes de vitesse mais les valeurs fournies par le calcul pour les énergies n'avaient plus de sens physique.

Nous sommes donc amenés à réexaminer les hypothèses concernant les autres paramètres des relations proposées pour α.

TROISIEME ETAPE

Or, dans le cas du modèle 1, l'hypothèse concernant la loi de réémission sur la première couche, qui détermine la partie de la courbe où se trouve ce palier, est peu logique. Il est contradictoire que la loi de réémission sur la surface nue, varie avec la température mais qu'elle soit indépendante de la température sur la première couche, étant donné que toutes les deux sont du type lobulaire. Nous avons d'ailleurs observé expérimentalement cette variation avec la température de la loi de réémission sur la première couche. Pour cela, nous avons opéré de la même façon que pour la courbe de désorption éclair, mais en chauffant seulement à une température qui correspond à l'existence du palier intermédiaire. Il semble que la courbe α_1 (T) ait la même allure que α_m (T) et qu'elle soit parallèle à celle-ci.

Pour mesurer expérimentalement la courbe exacte α_1 (T), il faudrait connaître avec précision la température où $\theta_2 = 0$ et $\theta_1 = 1$, ce qui suppose justement la validité du modèle mathématique que nous recherchons. C'est pourquoi, nous sommes obligés de nous contenter d'une hypothèse supplémentaire mais plus logique que la précédente :

- nous supposerons que la courbe α_1 (T) qui correspond à la loi de réémission sur la première couche adsorbée, est parallèle à la courbe α_m (T).

$$\alpha_1 (T) = \alpha_m (T) - FC \; ; \quad \text{et} \quad W_1 = \frac{\alpha_m (T) - FC}{1 - (\alpha_m (T) - FC)}$$

Cette hypothèse introduit donc un paramètre supplémentaire qui n'est pas connu à priori. Nous obtenons α_I (Θ_1, Θ_2, W_1) après optimisation sur 3 paramètres :

- les facteurs préexponentiels du modèle cinétique ;
- le facteur correctif FC.

Dans le cas du modèle 2, nous avons modifié l'hypothèse que W_2 est indépendante de la température en supposant que la variation de ce paramètre avec la température puisse être décrite à l'aide d'un coefficient d'accommodation a. Ainsi nous obtenons W_2 sous la forme :

$$W_2 = \frac{\alpha_2}{1 - \alpha_2} = \frac{1}{K' \sqrt{1 + a\left(\frac{T}{T_i} - 1\right)}}$$

où K' est la constante utilisée dans l'expression théorique de la "fraction directe" α au paragraphe 3 de la deuxième partie. Le coefficient d'accommodation est inconnu à priori et pour trouver sa valeur ainsi que les paramètres mentionnés plus haut, nous optimisons sur 4 paramètres :

- les facteurs préexponentiels du modèle cinétique ;
- le paramètre de distribution de sites ε ;
- le coefficient d'accommodation a.

Sur la figure 15* nous avons porté les résultats obtenus suivant ces modifications et après optimisation des paramètres. Les courbes

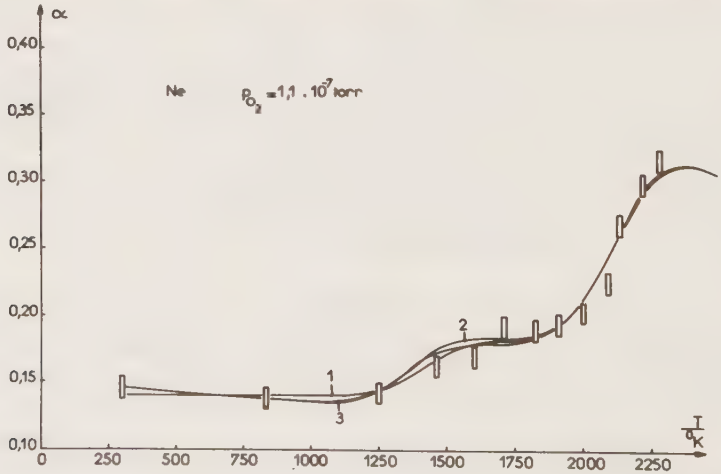


Fig. 15

Comparaison entre le modèle mathématique et les résultats expérimentaux dans le cas d'un faisceau de Ne (voir texte)

(*) Pour P_{O_2} = 2,5 10^{-8} torr, les courbes sont pratiquement confondues, c'est pourquoi nous avons représenté ici les résultats pour P_{O_2} = 1,1 10^{-7} torr.

1 et 2 représentent le modèle 1 (nous avons de nouveau utilisé des valeurs différentes des constantes cinétiques, cf. Tableau 1) ; la courbe 3 est obtenue suivant le modèle 2 après optimisation des 4 paramètres décrits (le coefficient d'accommodation est égal à 0,08).

On constate que :

- l'accord entre courbes théoriques et points expérimentaux est assez bon, il y a réapparition du palier intermédiaire dans le cas du modèle 1 comme dans le cas du modèle 2 ;

- les écarts entre les trois courbes restent inférieurs à la précision de mesure : les deux modèles peuvent interpréter nos résultats.

DISCUSSION

Ces résultats soulignent l'extrême prudence à observer dans l'application d'un modèle mathématique, surtout s'il contient plusieurs paramètres optimisés.

Il nous semble cependant que le modèle 1 soit le plus probable parce que :

- nous avons optimisé un paramètre de plus pour le modèle 2, ce qui améliore naturellement l'accord entre théorie et expérience ;

- la valeur optimisée de ε qui intervient dans le modèle 2, soit $\varepsilon = 0,835$, est en contradiction avec les données de la littérature où on propose une répartition des deux sortes de sites à peu près égale ;

- le tableau 2 montre que la constance des facteurs préexponentiels (obtenus après optimisation pour trois courbes expérimentales sous des pressions d'oxygène différentes), est nettement meilleure dans le cas du modèle 1 utilisant les valeurs de WALSH (c'est pour cette raison d'ailleurs que nous préférons utiliser ces valeurs pour les énergies d'activation plutôt que les valeurs de SCHISSEL et TRULSON modifiées).

Nous avons donc porté sur la figure 16 les résultats obtenus suivant le modèle 1 pour trois pressions d'oxygène différentes, toujours dans le cas d'un faisceau de Ne (les courbes expérimentales sur cette figure sont les mêmes que celles de la figure 1).

La figure 17 montre que le même modèle permet d'interpréter les résultats obtenus avec un faisceau de He sur un filament de tungstène diffèrent.

Nous avons également porté sur cette figure la courbe désorption éclair correspondante. Ceci montre que le désaccord entre les courbes théoriques et les points expérimentaux à très haute température provient du fait que cette courbe de désorption-éclair expérimentale est trop basse par rapport aux courbes α (T). Nous attribuons ceci à un réarrangement de la surface métallique à haute température qui n'est pas instantané. Nous

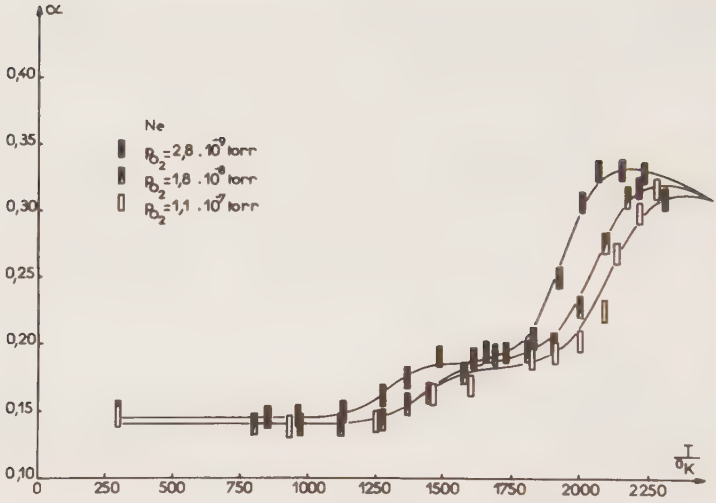


Fig. 16

Comparaison entre le 1er modèle mathématique et les résultats expérimentaux pour diverses valeurs de la pression isotrope d'oxygène dans le cas d'un faisceau de Ne

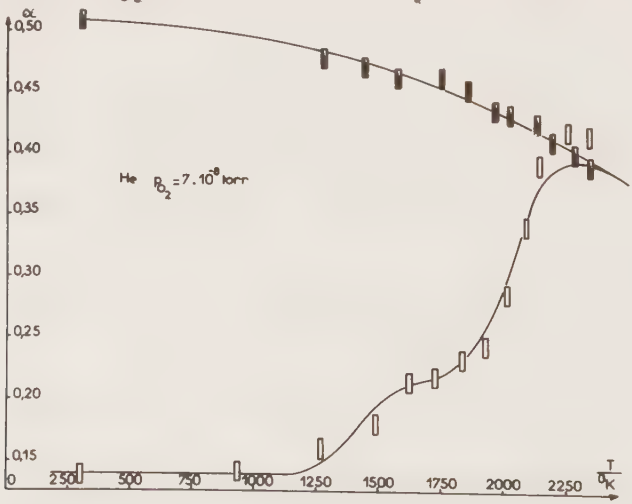


Fig. 17

Comparaison entre le 1er modèle mathématique et les résultats expérimentaux dans le cas d'un faisceau de Ne

avons en effet, toujours observé que les valeurs de α obtenues à haute température à la fin d'une courbe complète sont supérieures à celles obtenues en chauffant rapidement le ruban à cette même température.

CONCLUSIONS

En conclusion, nous pouvons dire que le modèle mathématique n° 1 interprète bien l'allure des courbes expérimentales et que l'accord entre les courbes théoriques obtenues à l'aide de ce modèle et les courbes expérimentales est satisfaisant.

Il faut cependant remarquer que cet accord entre théorie et expérience n'est pas une vérification de la validité du modèle cinétique. La détermination expérimentale de α (T, P_{O_2}) représente une mesure des θ_i (T, P_{O_2}) mais pas une mesure directe des constantes cinétiques. On ne peut pas exclure la possibilité de calculer ces mêmes valeurs θ_i (T, P_{O_2}) à l'aide d'un modèle cinétique différent de celui de SCHISSEL et TRULSON. En effet, nous allons voir au chapitre 3 que la mesure du rendement d'adsorption d'oxygène a révélé une contradiction entre les valeurs expérimentales de ce rendement et celles prévues par le modèle de SCHISSEL et TRULSON.

Cependant, cette contradiction concernant le modèle cinétique n'empêche nullement l'utilisation de la mesure de α pour la détermination des fractions de surface θ_i. Le modèle cinétique choisi, même s'il est inexact, nous fournit une méthode analytique pour calculer les valeurs de θ_i après avoir optimisé les constantes de vitesse par comparaison avec les valeurs expérimentales de α. Grâce à ce modèle, nous pouvons donc utiliser la mesure de la fraction directe α pour déterminer expérimentalement les fractions de surface recouverte par l'oxygène, et l'utilisation d'un faisceau de gaz rare nous donne un moyen élégant et non perturbateur de suivre l'évolution de ces fractions de surface au cours d'une réaction chimique.

44 - MODELE CINETIQUE DE L'INTERACTION DE CO_2 AVEC LE TUNGSTENE

En 1967 WALSH et coll. (réf. 24) ont appliqué le modèle de SCHISSEL et TRULSON à l'oxydation du tungstène par le CO_2 à des températures comprises entre 2200 et 3200°K et sous des pressions variant de 20 à 337 torr.

Ils proposent ainsi pour la première couche les réactions élémentaires suivantes :

$$CO_2 + 2\,S^* \underset{g}{\rightleftharpoons} O^* + CO + S^*$$

$$O^* \xrightarrow{k_3} O\,(g) + S^*$$

et pour la seconde couche :

$$CO_2 + 2\ S^{**} \underset{k1}{\overset{g\gamma'}{\rightleftharpoons}} O^{**} + CO + S^{**}$$

$$2\ O^{**} \xrightarrow[k_4]{} O_2 + 2\ S^{**}$$

$$O^{**} \xrightarrow[k_5]{} O\ (g) + S^{**}$$

où k_3, k_4 et k_5 sont les constantes de vitesse utilisées dans le modèle précédent. Nous avons négligé la réaction 1 devant les réactions 4 et 5 pour ne pas trop compliquer le modèle et utilisé pour le rendement d'adsorption en deuxième couche la relation proposée :

$$\gamma' = 1.55\ 10^4 \exp\ (-\ 64200/RT)$$

L'application de ce modèle cinétique donne la possibilité de calculer α à l'aide de la relation (1) du § 4.1. Sur la figure 18, nous avons comparé les résultats du calcul avec les points expérimentaux*. La courbe 1 est obtenue suivant l'ancienne hypothèse que W_1 est indépendant

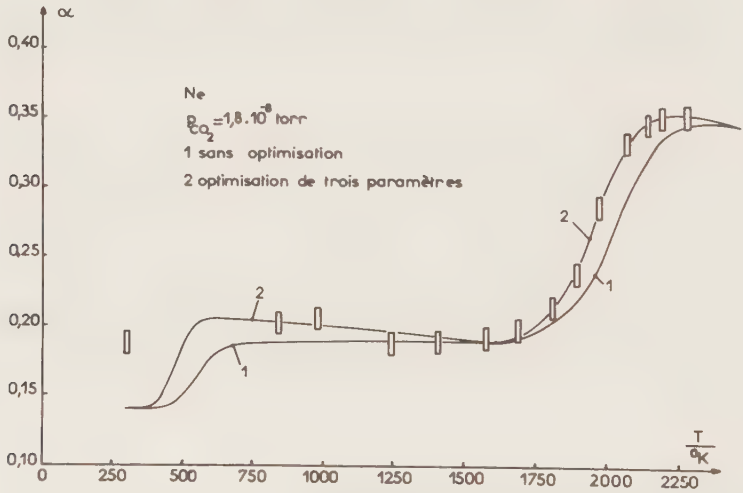


Fig. 18

Comparaison entre le modèle mathématique et les résultats expérimentaux obtenus sous une pression isotrope de CO_2 dans le cas d'un faisceau de Ne

(*) Pour obtenir les courbes théoriques de la figure 18, nous avons utilisé une courbe hypothétique pour α_m parce que nous n'avons pas mesuré la courbe désorption-éclair correspondante. Après chaque série de mesure, nous avons cependant déterminé α_m à 300°K et en supposant que les points expérimentaux obtenus à haute température correspondent à une surface nue, nous avons fait une interpolation entre ceux-ci et les points obtenus à 300°K.

de la température et sans optimisation des paramètres cinétiques. La courbe 2 représente les résultats du calcul après optimisation de trois paramètres :

- les deux facteurs préexponentiels des constantes de vitesse ;
- le facteur correctif FC (cf. § 43).

Le tableau suivant compare les facteurs préexponentiels proposés par WALSH et les valeurs optimisées pour 3 courbes obtenues sous différentes pressions de CO_2 :

	K_3	K_4	K_5	P_{CO_2}	FC
WALSH	$4,76.10^{27}$	$4,2.10^{27}$	$4,2.10^{27}$		
Valeurs optimisées	$4,5\ .10^{28}$	$10\ \ .10^{29}$	$10\ \ .10^{29}$	$4,1.10^{-8}$	0,196
	$3,2\ .10^{28}$	$6,2.10^{29}$	$6,2.10^{29}$	$2,0.10^{-7}$	0,192
	$2,3\ .10^{28}$	$5,2.10^{29}$	$5,2.10^{29}$	$1,8.10^{-8}$	0,192

La figure 18 montre que le modèle cinétique de WALSH, proposé pour l'interprétation des résultats d'oxydation de tungstène par le CO_2 à très haute température et à haute pression, rend assez bien compte de nos résultats obtenus sous basse pression et à température moyenne. Nous devons évidemment formuler les mêmes réserves qu'auparavant en ce qui concerne la validité de ce modèle cinétique.

		K_3	H_3	K_4	H_4	K_5	H_5	ε	FC	
Fig. 13	courbe 1	$5{,}0.10^{28}$	144,0	$5{,}0.10^{28}$	89,0	$1{,}2.10^{29}$	114,0			SCHISSEL et TRULSON
	courbe 2	$4{,}76.10^{27}$	144,0	$4{,}2.10^{29}$	97,0	$4{,}2.10^{29}$	120,0			WALSH et coll.
	courbe 3	$5{,}0.10^{28}$	144,0	$5{,}0.10^{28}$	109,0	$1{,}2.10^{29}$	114,0			SCHISSEL modifié
Fig. 14	courbe 1	$8{,}4.10^{27}$	"	$2{,}0.10^{27}$	97,0	$2{,}0.10^{27}$	120,0			
	courbe 2	$8{,}25.10^{27}$	"	$1{,}3.10^{29}$	109	$8{,}25.10^{27}$	114			
	courbe 3	$1{,}1.10^{28}$	"	$5{,}5.10^{27}$	97	$5{,}5.10^{27}$	120,0	0,827		
Fig. 15	courbe 1	$2{,}2.10^{28}$	"	$9{,}6.10^{27}$	97	$9{,}6.10^{27}$	120,0		0,183	
	courbe 2	$2{,}2.10^{28}$	"	$2{,}0.10^{30}$	109	$2{,}2.10^{28}$	114		0,185	
	courbe 3	$1{,}8.10^{28}$	"	$1{,}4.10^{29}$	97	$1{,}4.10^{29}$	120	0,835		
Fig. 16	courbe 1	$1{,}3.10^{28}$	"	$1{,}9.10^{27}$	97	$1{,}9.10^{27}$	120		0,188	
	courbe 2	$1{,}2.10^{28}$	"	$8{,}4.10^{27}$	97	$8{,}4.10^{27}$	120		0,179	
	courbe 3	$2{,}2.10^{28}$	"	$9{,}6.10^{27}$	97	$9{,}6.10^{27}$	120		0,183	
Fig. 17		$5{,}0.10^{28}$	"	$7{,}0.10^{27}$	97	$7{,}0.10^{27}$	120		0,247	

TABLEAU 1

TABLEAU 2

	K_3	K_4	K_5	
Modèle 1	$1,2.10^{28}$ $1,3.10^{28}$ $2,2.10^{28}$	$8,4.10^{27}$ $1,9.10^{27}$ $9,6.10^{27}$	$8,4.10^{27}$ $1,9.10^{27}$ $9,6.10^{27}$	valeurs WALSH
Modèle 2	$1,1.10^{28}$ $1,1.10^{28}$ $1,8.10^{28}$	$5,1.10^{28}$ $5,5.10^{27}$ $1,4.10^{29}$	$5,1.10^{28}$ $5,5.10^{27}$ $1,4.10^{29}$	valeurs WALSH
Modèle 1	$1,2.10^{28}$ $1,2.10^{28}$ $2,2.10^{28}$	$5,6.10^{29}$ $4,5.10^{28}$ $2,0.10^{30}$	$1,2.10^{28}$ $1,2.10^{28}$ $2,2.10^{28}$	valeurs SCHISSEL modifiées

BIBLIOGRAPHIE

1 J.N. SMITH Jr, H. SALTSBURG - Symp. Fundamentals Gas-Surface Interactions, SAN DIEGO (1966)

2 I. ESTERMANN, O. FRISCH, O. STERN - Z. Physik 73, 348 (1931)

3 J.N. SMITH Jr - J. Chem. Phys. 40, 2520 (1964)

4 J.N. SMITH Jr, H. SALTSBURG - J. Chem. Phys. 40, 3585 (1964)

5 J.N. SMITH Jr, H. SALTSBURG - Raref. Gas Dyn. 4 th Symp.II, 491 (1964)

6 J.N. SMITH Jr, H. SALTSBURG - J. Chem. Phys. 45, 2175 (1966)

7 G.E. MOORE, S. DATZ, E.H. TAYLOR - J. Cat. 5, 218 (1966)

8 S. DATZ, G.E. MOORE, E.H. TAYLOR - Raref. Gas Dyn. 3rd Symp.I, 347 (1963)

9 J.N. SMITH Jr, W.L. FITE - Raref. Gas Dyn. 3rd Symp.I, 430 (1963)

10 H. SALTSBURG, J.N. SMITH Jr, R.L. PALMER - Raref. Gas Dyn. 5 th Symp. I, 223 (1966)

11 J.J. HINCHEN, W.M. FOLEY - Raref. Gas Dyn. 4 th Symp.II, 505 (1964)

12 J.J. HINCHEN, E.F. SHEPHERD - Raref. Gas Dyn. 5 th Symp.I, 239 (1966)

13 J.J. HINCHEN, W.M. FOLEY - Un. Aircraft Res. Lab. Rep. D 910245-7 (1965)

14 J.J. HINCHEN, E.S. MALLOY, J.B. CAROLL - Un. Aircraft Res. Lab. Rep. F 910439-7 (1967)

15 P.O. SCHISSEL, O.C. TRULSON - J. Chem. Phys. 43, 737 (1965)

16 M.C. JOHNSON, F.A. VICK - Proc. Roy. Soc. A 151, 309 (1935)

17 P.N. WALSH, J.M. QUETS, R.A. GRAFF - J. Chem. Phys. 46, 1144 (1967)

18 S.S. FISCHER, O.F. HAGENA, R.G. WILMROTH - J. Chem. Phys. 49, 1562 (1968)

19 J.N. SMITH Jr, H. SALTSBURG, R.L. PALMER - J. Chem. Phys. 49, 1287 (1968)

20 J.A. BECKER, E.J. BECKER, R.G. BRANDES - J. Appl. Phys. 32, 411 (1961)

21 C.W. NUTT, A.J. CARTER - Trans. Farad. Soc. 64, 771 (1968)

22 T. HICKMOTT, G. EHRLICH - J. Phys. Chem. Solids 5, 47 (1958)

23 P. KISLIVK - J. Chem. Phys. 31, 1605 (1959)

24 P.N. WALSH, J.M. QUETS, R.A. GRAFF, J.R. LADD - J. Chem. Phys. 46, 3571 (1967)

25 V.I. VEDENEYEV, L.V. GURVICH, V.N. KONDRAT'YEV, V.A. MEDVENEV, Y.L. FRANKEVICH - Bond Energies, Ionization Potentials and Electron Affinities, EDWARD ARNOLD LONDON (1966)

26 J. EISINGER - J. Chem. Phys. 30, 412 (1959)

27 V.N. AGEEV, N.I. IONOV - Sov. Phys. Techn. Phys. 10, 1614 (1966)

28 A.M. HORGAN, D.A. KING - Nature 217, 60 (1968)

29 B. Mc CARROLL - J. Chem. Phys. 46, 863 (1967)

30 Ya. P. ZINGERMANN, V.A. ISHCHUK - Sov. Phys. Solid State 6, 904 (1965)
7, 173 (1965)
8,2394 (1967)

31 W. ENGELMAIER, R.E. STICKNEY - Surface Sci. 11, 370 (1968)

32 W. WEIERSHAUSEN - Ann. Physik 15, 150 (1965)

33 C.A. HAQUE, E.E. DONALDSON - Rev. Sci. Instr. 34, 409 (1963)

34 Ya. P. ZINGERMANN, V.A. ISHCHUK - Sov. Phys. Solid State 8, 728 (1966)

QUATRIEME PARTIE

REACTION D'UN FAISCEAU DE GAZ SUR LA SURFACE D'UN RUBAN DE TUNGSTENE

Dans cette partie, nous décrirons les résultats obtenus avec des faisceaux de gaz réactifs.

Après avoir démontré de quelle façon on obtient le rendement de choc à partir des signaux mesurés par le filtre de masse, nous discuterons d'abord l'utilisation des différents faisceaux.

Puis nous étudierons l'interaction d'un faisceau d'oxygène et la pyrolyse d'un faisceau d'éthylène sur un ruban de tungstène porté à haute température.

Grâce à l'utilisation d'un faisceau composé d'un gaz réactif et d'un gaz rare, nous pouvons mesurer simultanément le rendement de disparition d'une molécule par choc sur la surface réactive et le taux de recouvrement de cette surface par l'oxygène chimisorbé. L'application de cette méthode à l'oxydation catalytique de l'éthylène permet de vérifier plusieurs hypothèses émises dans la littérature et de montrer les avantages de notre technique expérimentale.

L'étude de la décomposition du chlorure de méthylène, montre qu'il est possible de détecter les produits instables formés lors d'une réaction sur la surface : nous avons observé les radicaux Cl et CH_2.

Finalement, nous discuterons une nouvelle utilisation, originale et intéressante de notre technique expérimentale. Elle permettra une estimation de l'accommodation des molécules qui n'ont pas réagi au cours du choc sur la surface ainsi que la mesure du rendement de réaction. Dans la recherche d'un modèle mathématique de réaction élémentaire, on pourra donc développer simultanément un modèle "cinétique" basé sur la valeur du rendement de choc et un modèle "énergétique" qui fait intervenir l'accommodation des molécules.

1 - LE RENDEMENT DE CHOC ELEMENTAIRE ET L'UTILISATION DE DIFFERENTS FAISCEAUX

Au paragraphe 2 de la deuxième partie, nous avons vu comment on obtient à partir du signal global Z les signaux Z_2 et Z_3 dus aux particules du faisceau et de quelle façon ces signaux sont reliés au nombre de particules incidentes N_{13}. Dans ce paragraphe nous avions discuté le cas des molécules inertes et n'avions utilisé que deux interrupteurs sur 3, le troisième interrupteur de faisceau restant constamment ouvert.

Examinons maintenant ce qui se passe au moment du chauffage de la surface réactive si le faisceau incident est composé de particules qui possèdent une certaine probabilité b de réagir lors du choc sur cette surface. Notre but est précisément d'obtenir cette probabilité b de réaction élémentaire à partir des signaux Z.

ROLE DES INTERRUPTEURS

Comme précédemment, nous classerons les différents signaux Z selon les positions des interrupteurs ; examinons la composition de ces signaux $Z = \sum_i Z_i$ et relions ensuite les Z_i au nombre de particules incidentes.

Le tableau suivant définit les signaux Z en fonction de la position des interrupteurs et du chauffage ou non du ruban métallique*.

	I_3 ouvert ou fermé I_1 fermé I_2 fermé	I_3 ouvert ou fermé I_1 ouvert I_2 fermé	I_3 fermé I_1 ouvert I_2 ouvert	I_3 ouvert I_1 ouvert I_2 ouvert
ruban éteint $b = 0$	Z_4	Z_5	Z_5^*	Z_6
ruban allumé $b \neq 0$	Z_4'	Z_5'	Z_5''	Z_6'

(*) pour les flux correspondants nous nous référons de nouveau à la figure 15 à la fin de cette partie

Dans le cas où le ruban est à la température ambiante, on retrouve les relations écrites au paragraphe II-2 :

$$Z_4 = Z_0 + Z_1$$
$$Z_5 = Z_0 + Z_1 + Z_2$$
$$Z_5^* = Z_0 + Z_1 + Z_2^*$$
$$Z_6 = Z_0 + Z_1 + Z_2^* + Z_3$$

Par contre, si la surface réactive est chauffée, on obtient :

$$Z'_4 = Z'_0 + Z'_1 \qquad = Z'_0 + Z_1$$
$$Z'_5 = Z'_0 + Z'_1 + Z'_2 \qquad = Z'_0 + Z_1 + Z_2$$
$$Z''_5 = Z'_0 + Z'_1 + Z'_2 \qquad = Z'_0 + Z_1 + Z'_2$$
$$Z'_6 = Z'_0 + Z'_1 + Z'_2 + Z'_3 \qquad = Z'_0 + Z_1 + Z'_2 + Z'_3$$

On peut remarquer que :

Z_0 est différent de Z'_0 pour certaines masses, car le chauffage du ruban entraîne un échauffement des supports et donc dégazage de produits qui apparaissent aux masses : M = 2, 18, 28, etc...

Z_1 est égal à Z'_1 car le nombre de molécules d'effusion, ayant subi un choc sur la surface réactive, est négligeable devant le nombre

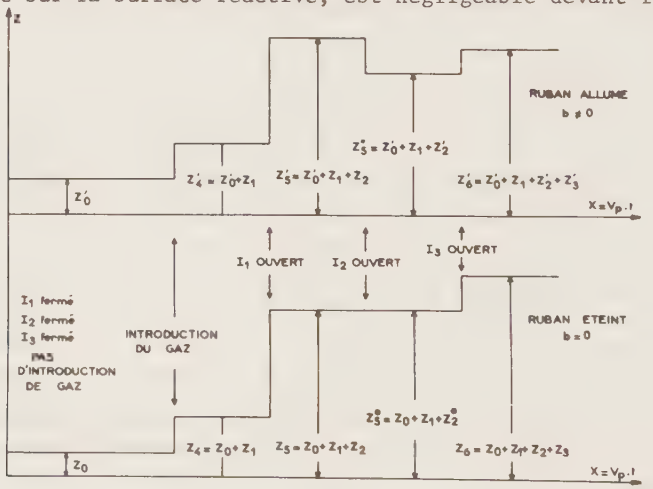


Fig. 1

Principe d'un enregistrement (voir texte)

(*) Avec la différence essentielle que dans le cas Z_5^* les particules "indirectes" ont subi <u>un choc</u> sur le ruban métallique. On remarque cependant (figure 1) que $Z_2 = Z_2^*$

total $\dot{N}_{23}$, comme nous l'avons démontré au paragraphe II-2.

Z_2' n'est différent de Z_2 que si l'interrupteur n° 2 est ouvert car cet interrupteur intercepte le faisceau devant le ruban métallique et par conséquent les particules "indirectes" ne subissent pas de chocs réactifs.

La figure 1 montre le principe d'une mesure et l'enregistrement des signaux Z en fonction de la position des divers interrupteurs ; dans le cas où le ruban est allumé, on suppose que les particules ont une probabilité b de réagir au cours du choc.

En examinant les relations pour les signaux globaux, nous observons que l'on obtient, comme auparavant, les signaux Z_2' et Z_3' dus aux molécules du faisceau incident qui ont subi un choc sur le ruban métallique, par une simple soustraction des Z mesurés :

$$Z_2' = Z_5'' - Z_4'$$
$$Z_3' = Z_6' - Z_5''$$

En outre, nous pouvons utiliser le signal $Z_2 = Z_5' - Z_4'$ comme signal de référence pour éliminer d'éventuelles variations de paramètres pendant une série de mesure.

MESURE DU RENDEMENT DE CHOC

Examinons maintenant un faisceau de molécules incidentes qui ont une probabilité b de réagir lors du choc unique sur la surface métallique. S'il y a $\dot{N}_{13}$ particules incidentes, b N_{13} sont consommées lors de la réaction et (1-b) $\dot{N}_{13}$ sont réémises. Nous pouvons écrire pour le signal dû aux particules "indirectes" (cf. § II-2) :

$$Z_2' = C\,(1 - b)\,\frac{\dot{N}_{13}}{S_3} = (1 - b)\,Z_2$$

Il s'ensuit pour le rendement de choc élémentaire b :

$$b = \frac{Z_2 - Z_2'}{Z_2} = \frac{Z_5' - Z_5''}{Z_5' - Z_4'} \qquad (1)^{*}$$

Dans le cas des particules "directes" l'expression pour b est plus complexe, car nous devons tenir compte de la variation éventuelle de la loi de réémission en fonction de la température et de l'accommodation énergétique. En effet, nous avons obtenu pour Z_3 (cf. § II-3) :

$$Z_3 = C'\,\frac{1}{r^2}\,\frac{1}{v_d}\,\Phi\,\dot{N}_{13}$$

(*) Nous déterminons ainsi le rendement de choc élémentaire à partir des signaux mesurés sans éteindre le ruban, ce qui est très précieux pour les études de cinétique chimique où le ruban pourrait évoluer ou se re-contaminer au cours d'allumages et d'extinctions successifs.

Il s'ensuit pour Z'_3 :

$$Z'_3 = C' \frac{1}{r^2} \frac{1}{v'_d} \Phi' \dot{N}_{13} (1-b)$$

En appelant $R = \Phi'/\Phi$ le paramètre caractéristique de la réémission angulaire des molécules, et $A = v_d/v'_d$ le rapport des vitesses moléculaires, on peut écrire :

$$Z'_3 = (1 - b) R A Z_3$$

$$(1 - b_d) = \frac{Z'_6 - Z''_5}{Z_6 - Z_5} = (1 - b) A R \qquad (2)$$

En principe, il est donc possible de déterminer le facteur R A en mesurant b à l'aide des relations (1) et (2). Etant donné que pour un gaz polyatomique l'influence du facteur R est faible (cf. figures 4 et 5 de la troisième partie), nous pourrions ainsi estimer l'accommodation énergétique des particules qui n'ont pas réagi au cours du choc sur la surface métallique. Nous allons cependant voir au paragraphe 5 que la précision actuelle de nos mesures ne nous permet pas plus qu'une estimation très grossière de ce phénomène.

Après avoir montré comment on obtient le rendement de choc élémentaire à partir des signaux mesurés, examinons maintenant l'étude expérimentale d'une réaction catalytique par l'utilisation de différents faisceaux de molécules.

Tout d'abord il faut faire deux remarques :

- Contrairement au cas idéal, représenté par exemple sur la figure 1, les deux signaux Z_5 et Z_5^* ne sont pas identiques ; le signal Z_5^* est en effet supérieur au signal Z_5. Cette différence est de l'ordre de 1 à 2 % pour les gaz permanents étudiés (O_2 et C_2H_4) et de 10 % environs dans le cas d'un gaz condensable (CH_2Cl_2), ce qui introduit une imprécision supplémentaire dans la mesure de b qui est du même ordre de grandeur que cette différence.

Nous l'expliquons par une anisotropie de la distribution du gaz (nous avions auparavant assimilé notre enceinte à un réacteur "sphérique" où il y a une distribution isotrope) provenant du fait que les gaz sont réémis en direction du filtre de masse après le choc sur le ruban métallique et peuvent ainsi entrer dans la source ouverte de celui-ci sans passer par l'orifice d'introduction directe. Cette anisotropie est naturellement plus grande quand il y a cryopompage (cas de CH_2Cl_2).

- Le rendement de choc b défini auparavant est un rendement de disparition d'une molécule lors de son choc sur la surface métallique. Or, la répartition des particules séjournant sur la surface après l'impact, est fortement anisotrope, étant donné que la fraction de la surface

où il y a incidence de particules est petite devant la surface totale. Les dimensions de la "tache" de molécules sorbées dépendent de la possibilité de celles-ci de migrer en surface à un endroit où il n'y a pas de faisceau incident. Chaque fois que nous parlerons par la suite du rendement de choc b mesuré, il faut se rappeler les conditions spéciales sous lesquelles il était obtenu.

Pour discuter maintenant les différents modes opératoires pour l'étude d'une réaction catalytique, nous prendrons comme exemple l'oxydation d'un hydrocarbure Y sur le ruban, désigné dorénavant par W.

Tout d'abord nous pouvons étudier la réaction d'un faisceau simple sur le ruban métallique :

$O_2 + W \rightarrow$ produits

$Y + W \rightarrow$ produits

Nous mesurons un rendement de choc sur une surface dont l'état est déterminé par la nature et la densité de chocs des particules du faisceau incident.*

Ensuite, nous pouvons étudier la réaction d'un faisceau simple sur une surface qui est déterminée par la présence d'un gaz isotrope dans la chambre de réaction, en procédant comme nous l'avons fait lors de nos mesures avec un faisceau de gaz rare (cf. § III-2) :

- la notation $O_2 + W/Y$ représente un faisceau d'oxygène en présence d'une pression isotrope d'hydrocarbure
- la notation $Y + W/O_2$ représente au contraire un faisceau d'hydrocarbure en présence d'une pression isotrope d'oxygène

Nous désignons par G le rapport entre les densités de chocs g_{O_2}/g_Y au moment où le faisceau incident tombe sur le ruban métallique. (Ce rapport varie également au cours d'une mesure). Au temps t = 0 (ouverture de l'interrupteur I_2) les molécules du faisceau réagissent ainsi sur une surface qui est déterminée essentiellement par la présence du gaz isotrope.

Deuxièmement, nous pouvons utiliser un faisceau double. Ce faisceau peut être composé des deux gaz réactifs :

$O_2/Y + W$

Dans ce cas, le rapport G des densités de chocs reste pratiquement constant au cours d'une mesure.**

(*) Remarquons à ce sujet, que cette densité de chocs varie obligatoirement lors de la mesure même et dépend de la position de nos interrupteurs. Sa valeur varie en effet de l'ordre de 10^3 suivant que le faisceau incident tombe sur la surface métallique ou non.

(**) Ceci ne reste valable que si les vitesses de pompage des deux gaz ne sont pas trop différentes.

Le grand avantage d'un faisceau double reste cependant le fait qu'avec un faisceau composé d'un gaz réactif et d'un gaz rare (Ne ou He) on peut joindre la technique de l'étude de l'état de la surface (discutée dans la troisième partie) à celle de la mesure du rendement de choc sur cette surface même.

On peut d'une part, déterminer l'état de la surface lors de la réaction du gaz sur la surface du métal seul :

O_2/Ne + W

Y/Ne + W

et d'autre part, examiner de quelle façon l'état de la surface, déterminé par la présence d'un gaz isotrope, est modifié par l'envoi du faisceau :

O_2/Ne + W/Y

Y/Ne + W/O_2

Cette technique est donc spécialement avantageuse, quand on rencontre un phénomène d'inhibition d'une réaction par une couche protectrice de gaz sur un métal et d'autoaccélération de cette réaction au moment où cette couche n'est plus complète.

Par la suite, nous allons discuter des différents modes opératoires dans le cas de l'oxydation d'éthylène sur un ruban de tungstène.

2 - REACTION D'UN GAZ SEUL : FAISCEAUX D'OXYGENE ET D'ETHYLENE

Les valeurs du rendement de choc b données dans tout ce chapitre ont été obtenues par la formule (1) du paragraphe précédent, c'est à dire en mesurant les signaux dus aux molécules "indirectes". Les valeurs de b déterminées ainsi, sont indépendantes de la loi de réémission et de l'accommodation énergétique.

REACTIONS DE L'OXYGENE

Les valeurs de b sur la figure 2 représentent le rendement de disparition d'une molécule d'oxygène lors de son choc sur le ruban, obtenu sur deux rubans et à des moments différents. Nous avons opéré soit avec un faisceau simple, soit avec un faisceau double composé d'oxygène et d'un gaz rare. La figure montre que :

- il n'y a pas de différence entre le cas du faisceau simple et celui du faisceau double ;
- les résultats obtenus sur les deux rubans sont peu différents ;
- le rendement de choc tend vers 1 à hautes températures sans toutefois atteindre cette valeur dans le domaine de températures étudiées. (La possibilité de mesurer des valeurs élevées précises pour b, met en évidence l'avantage de la technique du choc unique. Dans un réacteur à filament suspendu, chaque molécule subit plusieurs chocs sur le filament, ainsi la précision serait moins bonne et la distinction entre les valeurs de 0,8 et 1 serait impossible) ;
- la variation de b en fonction de la température montre deux domaines différents : une croissance lente de 1250 à 1850°K environ et une croissance plus rapide au-delà de cette température.

Nous n'avons pas pu déterminer les oxydes de tungstène formés lors de la réaction ; le filtre de masse utilisé est en effet, limité à des masses inférieures à 100. Toutefois, on sait (cf. § III-4) que la vitesse de formation de ces oxydes est nettement inférieure à la vitesse d'atomisation d'oxygène. Nous avons pu détecter qualitativement cette formation d'oxygène atomique à haute température, bien que la pré-

cision limitée de l'installation actuelle ne permette pas d'établir un bilan de matière.

Il faut d'ailleurs conclure de ces résultats que l'oxygène atomique formé lors de la réaction est piégé par les parois de l'enceinte car s'il se recombinait en molécules, ces molécules seraient comptées parmi celles qui n'ont pas réagi. Ne pouvant exclure complètement l'hypothèse d'une faible recombinaison d'atomes d'oxygène, nous considérons les valeurs de la figure 2 comme limite inférieure du rendement de choc.

Comme nous l'avons dit auparavant, nous avons utilisé un faisceau double, composé d'oxygène et d'un gaz rare, pour déterminer simultanément le rendement de disparition d'oxygène et le taux de recouvrement de la surface. La figure 3 représente les points expérimentaux du paramètre α, obtenu avec un faisceau double O_2/He, et la courbe optimisée suivant le modèle mathématique n° 1 décrit dans la troisième partie. On constate que :

- l'allure de la courbe de α est analogue aux courbes obtenues sous une pression isotrope d'oxygène et avec un faisceau simple de He ;

- la courbe est identique* à celle où la densité de choc de l'oxygène isotrope a la même valeur que la densité de chocs des particules incidentes d'oxygène : tout se passe comme si les molécules du faisceau ignoraient que la surface métallique est en réalité plus grande que la "tache" d'impact. Il semble donc que sous nos conditions expérimentales et compte tenu de la précision de mesure, il n'y a pas de migration d'atomes d'oxygène sur le ruban de tungstène.

Nous avons utilisé les paramètres optimisés à l'aide de la mesure de α pour calculer les degrés de recouvrement de la surface. La figure 4 représente les valeurs calculées des θ_i ainsi que le rendement de choc b mesuré simultanément. On constate que la réaction commence aux températures où la désorption du deuxième état chimisorbé s'amorce et que l'accroissement plus rapide de b est parallèle à l'évaporation de la première couche chimisorbée. En plus, on voit que même aux plus hautes températures étudiées, la surface n'est pas entièrement nue, ce qui explique le fait que b reste inférieur à 1.

Ainsi, nos résultats semblent confirmer les résultats de HORGAN et KING (réf. 7) c'est à dire que la probabilité d'adsorption d'oxygène sur le tungstène nu est égale à 1.

Cependant, les résultats de nos mesures simultanées des θ_i et de b mettent en évidence une contradiction avec le modèle cinétique de SCHISSEL et TRULSON dont nous avons déjà parlé au paragraphe 4-3 de

(*) Il y a toutefois une différence entre cette courbe et celles obtenues avec un gaz isotrope : toutes les valeurs de α mesurées ici sont plus petites. Mais ce fait qui peut s'expliquer par une augmentation de la rugosité superficielle par l'attaque anisotrope du métal, n'influence nullement l'évaluation du degré de recouvrement de la surface. En effet, celui-ci étant calculé à partir des températures de transition entre un état adsorbé et un autre, la valeur absolue de α n'intervient pas.

1 o ruban N°1 T↗ et T↘
2 ⊖ ruban N 1 T↗ et T↘
3 ● ruban N 1 T↘ faisceau double O_2/Ne
4 ⊖ ruban N 3 T↘ faisceau double O_2/He

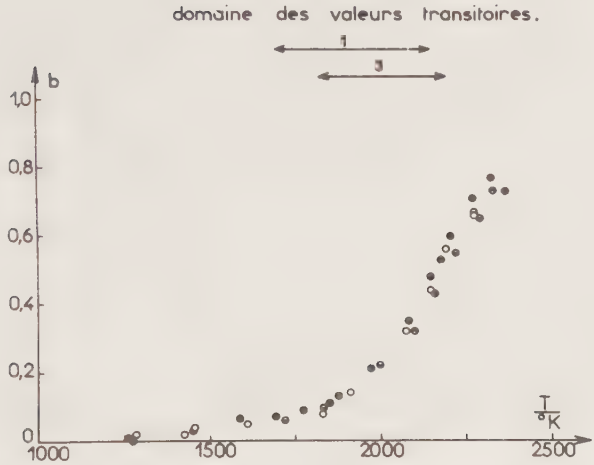


Fig. 2

Rendement de disparition de l'oxygène par choc sur différents rubans de tungstène en fonction de la température

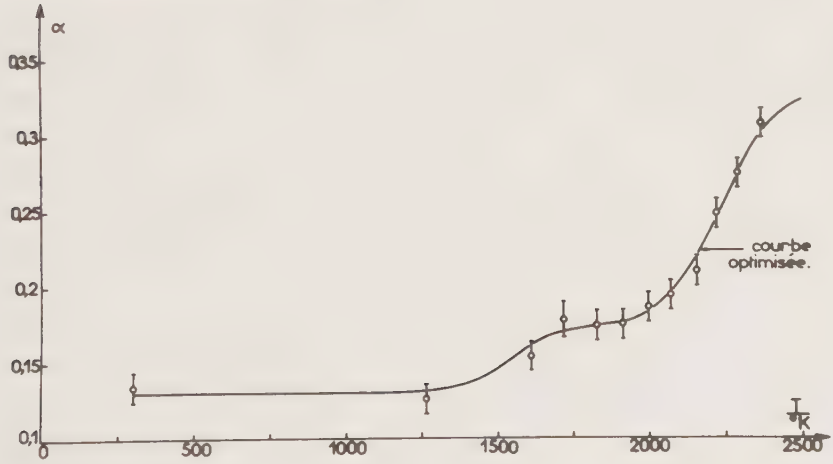


Fig. 3

"Fraction directe" α en fonction de la température dans le cas d'un faisceau double O_2/He

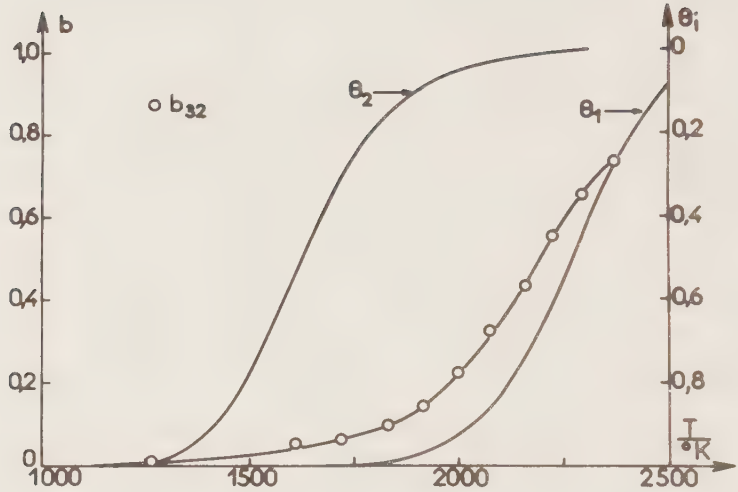


Fig. 4

Rendement de choc de l'oxygène et les taux de recouvrement θ_1 et θ_2 en fonction de la température

la troisième partie. En effet, nos valeurs expérimentales de b sont supérieures à celles prévues par leur modèle cinétique. A des températures supérieures à 2250°K par exemple, le modèle cinétique donne le rendement de choc sous la forme $b = (1 - \theta_1)^2$. Or, comme on constate sur la figure 4 , dans ce domaine de température b est même supérieure à $1 - \theta_1$.

Pour le moment, nous ne pouvons pas encore expliquer cette contradiction. Il semble que l'expression du rendement d'adsorption en fonction du degré de recouvrement, $b = f(\theta_1, \theta_2)$, est plus compliquée que celle utilisée dans le modèle cinétique sans toutefois modifier particulièrement les valeurs des θ_i qui en résultent.

Quand nous avons parlé jusqu'ici des valeurs du rendement de choc, il s'agissait des valeurs obtenues en régime stationnaire.

Sur la figure 2 nous avons indiqué le domaine de température où le rendement de choc initial (au moment où on ouvre l'interrupteur I_2 et le faisceau tombe sur la surface) est nettement supérieure à celui du régime stationnaire qui est d'ailleurs atteint très rapidement, la durée du régime transitoire étant de l'ordre de la seconde.

Nous expliquons ce phénomène par le fait que la densité de chocs des molécules d'oxygène est divisée par un facteur 10^3 au moment où le faisceau est intercepté par l'interrupteur I_2. Le degré de

recouvrement de la surface qui détermine la valeur de b, comme le montre la figure 4, est donc nettement inférieur à celui du régime stationnaire et cette variation transitoire de b en fonction du temps traduit la cinétique d'adsorption d'oxygène sur le tungstène. Si plus tard (cf. chapitre conclusions), la sensibilité de mesure permet l'utilisation de faisceaux moins intenses, ce régime transitoire sera plus long et notre installation doit nous permettre de suivre ainsi l'évolution de l'adsorption d'oxygène lors d'un seul choc des molécules sur la surface métallique.

Le tableau suivant compare pour une mesure, les valeurs stationnaires b et les valeurs maximales transitoires observées b_{max} :

T/°K	1610	1710	1830	1910	1990	2075	2150	2195
b	0.05	0.07	0.08	0.14	0.21	0.32	0.44	0.56
b_{max}	0.05	0.12	0.21	0.36	0.50	0.52	0.54	0.56

REACTIONS DE CO_2, N_2O, H_2O

Ce phénomène transitoire précédent n'est pas limité à l'oxygène, nous l'avons également trouvé avec des faisceaux de CO_2, N_2O et H_2O c'est à dire avec des gaz qui sont susceptibles de former une couche d'oxygène chimisorbé.

L'étude de réactions sur le tungstène de faisceaux de N_2O et CO_2 n'a donné que des résultats très imprécis : il ne nous était pas possible d'obtenir un faisceau stable. Ainsi nous nous contentons de donner ici quelques renseignements qualitatifs :

Dans le cas du N_2O, la réaction commence entre 1400 et 1600°K. Le rendement de choc à une température de 2250°K environ se situe entre 0,55 et 0,6, la valeur transitoire maximale à cette température atteint 0,7. GASSER et LAWRENCE (réf. 1) ont récemment étudié la décomposition de N_2O sur tungstène en utilisant un réacteur à filament suspendu où le nombre moyen des chocs de chaque molécule sur la surface métallique était de l'ordre de 20. Ils ont constaté qu'il y avait une valeur limite de la décomposition, atteinte à partir de 1850°K. Nous avons calculé cette valeur limite de b à partir de leurs résultats et trouvé que cette limite correspond à b = 0,4.

Dans le cas du CO_2, la réaction commence entre 1250 et 1400°K, mais on n'obtient une valeur stationnaire mesurable du rendement de choc qu'à 2000°K environ. A 2200°K b est égal à 0,22/0,23 ; la valeur transitoire maximale est de l'ordre de 0,3 à des températures comprises entre

1900 et 2200°K, elle est de 0,16 pour 1400°K.

Dans le cas de H_2O, la précision de mesure est moins bonne que dans le cas de l'oxygène : nous sommes limités par la pression P_0 en amont de la tuyère qui ne peut pas dépasser 15 torr (pression de vapeur à 18°C). Nous donnons néanmoins sur la figure 5, le rendement de choc observé, en ajoutant des valeurs maximales transitoires. On constate que dans nos conditions le rendement de choc H_2O sur tungstène seul, ne dépasse pas 0,5, alors qu'on admet qu'il est égal à 1 sur tungstène carburé (J. WACH, réf. 5). En ce qui concerne les valeurs transitoires du rendement de choc, il faut noter que celles-ci disparaissent si on opère en présence d'une pression isotrope d'oxygène de l'ordre de 10^{-7} torr, ce qui semble confirmer notre hypothèse explicative du phénomène transitoire, c'est à dire que ce régime traduit la cinétique de formation de la couche d'oxygène chimisorbé.

PYROLYSE DE L'ETHYLENE

Hormis l'interaction de produits contenant de l'oxygène, nous avons étudié la réaction d'un faisceau d'éthylène sur le ruban de tungstène.

Nous avons déterminé le rendement de choc en suivant l'évolution du pic 27 parce que la précision de mesure du pic parent (28) est moins bonne. En effet, il y a une forte participation des gaz résiduels (CO, N_2) au signal à la masse 28.*

La figure 6 représente les résultats obtenus pour deux séries de mesures. On constate que :

- la reproductibilité des mesures sur deux rubans différents est excellente ;

- le rendement de choc est indépendant de la température dans un domaine compris entre 1400 et 2300°K, et reste égal à 0,28.

Or, DUCROS (réf. 2) a récemment étudié dans ce laboratoire, la cinétique de décomposition de l'éthylène sur le tungstène entre 900° et 1700°K en utilisant un réacteur à filament suspendu. Il a constaté que la vitesse de décomposition ne dépend que de la vitesse de contamination de la surface par le carbone résultant de la décomposition. Initialement, le rendement de choc est important et vaut b = 0,2 quelles que soient la pression d'éthylène entre 10^{-3} et 10^{-5} torr et la température au delà de 1200°K. Ce rendement de choc diminue ensuite pour atteindre des valeurs inférieures au seuil de sensibilité de l'appareil.

(*) Pour obtenir une vitesse de pompage constante de l'éthylène, nous avons dû remplacer les pièges à air liquide par des pièges à carboglace (car l'éthylène donne lieu à une condensation partielle et irreproductible sur une paroi à la température de l'air liquide). Dans ces conditions, la pression des gaz résiduels (notamment CO et N_2) était plus grande.

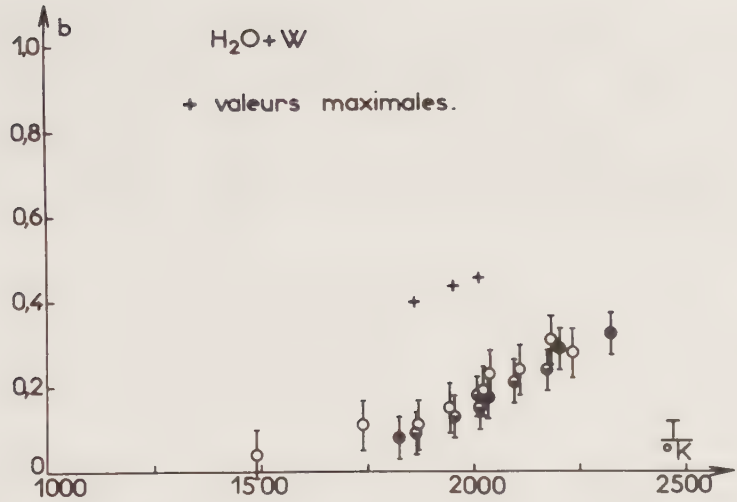


Fig. 5

Rendement de décomposition de H_2O par choc sur un ruban de tungstène en fonction de la température

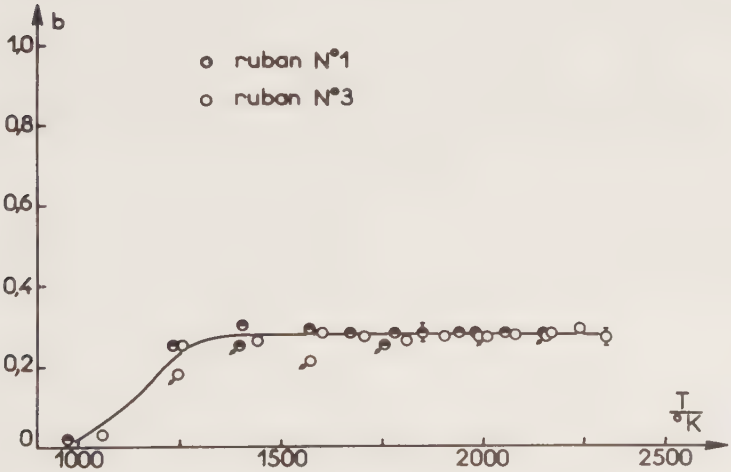


Fig. 6

Rendement de décomposition de C_2H_4 par choc sur un ruban de tungstène en fonction de la température

Il a interprété la limite supérieure du rendement de choc en supposant que la surface métallique est contaminée à 80 % instantanément (en une fraction de seconde) dès le début de la réaction. Appelons contamination "primaire" cette contamination instantanée et contamination "secondaire" celle que DUCROS a pu observer et qui durait plusieurs minutes. Dans ses conditions expérimentales, l'épaisseur de la couche contaminante "secondaire" est équivalente à plusieurs centaines de monocouches et il est vraisemblable que cette couche n'est pas uniforme mais qu'elle est composée de nodules qui croissent à partir de germes formés sur des sites préférentiels de la surface.

Nous n'avons pas constaté une diminution du rendement de choc pendant toute une série de mesure. Ceci s'explique par le fait que la densité de chocs était 20 fois plus faible que la valeur la plus basse utilisée par DUCROS. Il semble d'ailleurs que nos derniers points de mesure (obtenus en diminuant la température et marqués par une flèche sur la figure 6) traduisent le début de la contamination "secondaire".

Le fait que notre valeur est légèrement supérieure à celle trouvée par DUCROS peut s'expliquer par le fait que les molécules ont une certaine probabilité de migrer à des sites actifs hors de la "tache" d'impact comme nous l'avons mentionné au paragraphe précédent.

On sait que la décomposition de l'éthylène sur le tungstène ne donne que de l'hydrogène et du carbone qui diffuse à l'intérieur du métal (réf. 2, 3). Nous avons en effet, constaté qu'il n'y a formation que d'hydrogène sans que notre précision de mesure nous permette de faire un bilan de matière. Par contre, nous n'avons pas pu observer des produits instables de la réaction, mais ceci n'est pas étonnant, car leur quantité est très faible, inférieure à 0,15 % des ions correspondants du spectre d'éthylène comme l'a constaté PHAN DONG (réf. 4) et ceci exclut une mesure avec notre installation.

3 - EMPLOI DE FAISCEAUX DOUBLES : L'OXYDATION D'ETHYLENE

31 - CHOIX DE LA REACTION

Au paragraphe précédent, nous avons déjà parlé de l'utilisation d'un faisceau composé d'un gaz rare et d'un gaz réactif. Dans ce paragraphe, nous montrerons le grand intérêt des faisceaux doubles grâce à l'application de cette technique à l'étude de l'oxydation d'un hydrocarbure.

Nous avons choisi comme exemple l'oxydation d'éthylène parce que :

- la valeur du rendement de décomposition de l'éthylène seul (cf. paragraphe précédent) est grande, ce qui n'est pas le cas pour les hydrocarbures saturés où il a des valeurs de l'ordre de 10^{-3} donc en dessous de la limite de mesure de notre installation ;

- la réaction a été étudiée dans ce laboratoire par R. DUCROS (réf. 2) sous des conditions différentes des nôtres. Nous avons donc la possibilité de comparer nos résultats avec ceux d'une technique plus classique (réacteur à filament suspendu) ;

- l'étude de DUCROS a mis en évidence l'existence d'un état instable de la surface dû à l'effet inhibiteur de l'oxygène sorbé. La mesure simultanée du rendement de choc d'éthylène et du taux de recouvrement de la surface par l'oxygène doit permettre d'élucider ce phénomène et de vérifier les hypothèses émises.

32 - RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE

R. DUCROS (réf. 2) a étudié par spectrométrie de masse, la décomposition et l'oxydation de l'éthylène sur le tungstène pour des températures comprises entre 1200°K et 2500°K et pour des pressions comprises entre 10^{-3} et 10^{-5} torr. Il a démontré que le rendement de disparition de l'éthylène par choc sur la surface dépend essentiellement de l'état de cette surface.

L'état de la surface est contrôlé par le rapport G des densités de chocs des molécules d'oxygène et d'éthylène :

Dans le cas d'un excès d'éthylène (G<1), une partie du carbone produit par la décomposition de l'éthylène diffuse dans le métal et contamine progressivement sa surface. On obtient des résultats assez voisins de ceux obtenus en absence d'oxygène.

Par contre, dans le cas d'un excès d'oxygène, la réaction semble très différente et DUCROS a émis l'hypothèse que la probabilité de réaction par choc direct d'une molécule d'éthylène sur le film d'oxygène adsorbé est très petite.

DUCROS a cependant observé dans certaines conditions (avec le filament complètement décarburé) une contamination complète de la surface par l'oxygène bien qu'opérant avec un excès d'éthylène. Cet état devient très brusquement instable à une température qui dépend du rapport G des densités de chocs d'oxygène et d'éthylène et le système évolue alors vers un état stable correspondant à une surface partiellement contaminée en carbone. Il est important de remarquer que la température d'apparition de la réaction ne dépend que de la valeur de G et n'est pas influencée par la pression initiale d'éthylène, entre 2.10^{-5} torr et 5.10^{-4} torr. Si l'on porte G en fonction de la température, on trouve une séparation nette entre un domaine de réaction et un domaine d'inhibition (cf. figure 11).

Il daut d'ailleurs noter que DUCROS a toujours observé un rendement maximal de disparition d'éthylène égal à 0,2, quand il opérait avec un excès d'éthylène.

33 - ETUDE EXPERIMENTALE

Nous avons commencé notre étude en utilisant un faisceau composé de deux gaz réactifs. L'intérêt d'un faisceau double de deux gaz réactifs réside dans le fait qu'il permet la mesure simultanée des deux rendements de choc et des produits formés.

CAS DE L'EXCES D'OXYGENE

Sur la figure 7, nous avons porté en bas les rendements de disparition d'oxygène b_{32} et d'éthylène b_{27}, G étant > 1 (excès d'oxygène). On constate que :

- la consommation d'éthylène ne commence qu'à 1700-1750°K, contrairement au cas où ce gaz était décomposé seul : la réaction commençait alors dès 1000°K ;

- par contre, le rendement de choc augmente rapidement, dépasse la valeur 0,28 et atteint environ 0,8 à 2200°K.

En ce qui concerne l'oxygène, la courbe de b_{32} suit celle de l'interaction oxygène-tungstène (cf. fig. 2) jusqu'à la température où l'oxydation d'éthylène commence, puis b_{32} croît plus rapidement que dans

le cas d'un faisceau d'oxygène seul pour atteindre des valeurs de l'ordre de 0,8 également. Il y a naturellement supersposition des réactions d'oxydation d'éthylène et d'atomisation sur le tungstène. Le fait que dans nos conditions (G = 1,3) b_{32} et b_{27} sont à peu près identiques n'a pas de signification particulière. En haut de la figure 7, est représentée en unités arbitraires la quantité de CO formée lors de la réaction. On constate que la formation de CO commence à la même température que la disparition d'éthylène et que l'allure de la courbe est identique à celle de b_{27}.

Nous n'avons pas observé d'autres produits de réaction que CO et H_2. Pour ce dernier, la précision ne permet pas une présentation graphique des résultats. La signification du bilan de carbone est également limitée par la précision de mesure, le facteur stoechiométrique x, de la réaction :

$$O_2 + C_2H_4 \rightarrow x\ CO + y\ H_2$$

déterminé expérimentalement, varie entre 2,1 et 2,5.

Le fait que l'oxydation d'éthylène commence à des températures supérieures à sa décomposition est interprété (réf. 2) par l'inhibition de la réaction par l'oxygène chimisorbé : la réaction ne peut avoir lieu qu'après l'évaporation progressive de cette couche.

Nous avons vérifié cette hypothèse en utilisant un faisceau double composé d'éthylène et d'un gaz rare qui tombe sur une surface déterminée par la présence d'oxygène isotrope.

Sur la figure 8 sont représentés dans ces dernières conditions, le rendement de choc b_{27} et la fraction directe α (le gaz utilisé est Ne), G étant égal à 2,6. La courbe tracée pour α est celle du modèle mathématique, optimisée comme auparavant.

Après l'optimisation, nous avons calculé les fractions de la surface θ_i recouverte par les deux états d'oxygène sorbé qui sont représentés en haut de la figure. On constate que l'oxydation commence au moment où la première couche d'oxygène se désorbe. L'hypothèse de la couche protectrice d'oxygène est vérifiée, car nous pouvons "voir" expérimentalement la disparition de cette couche en fonction de la température. D'ailleurs, la forme normale de la courbe de α permet de constater que l'équilibre de chimisorption d'oxygène ne semble pas être perturbé dans nos conditions expérimentales (G = 2,6)par la réaction avec l'éthylène.

CAS DE L'EXCES D'ETHYLENE

Etudions maintenant le cas où G < 1 : nous devons nous attendre au phénomène d'inhibition "métastable" de la réaction par une

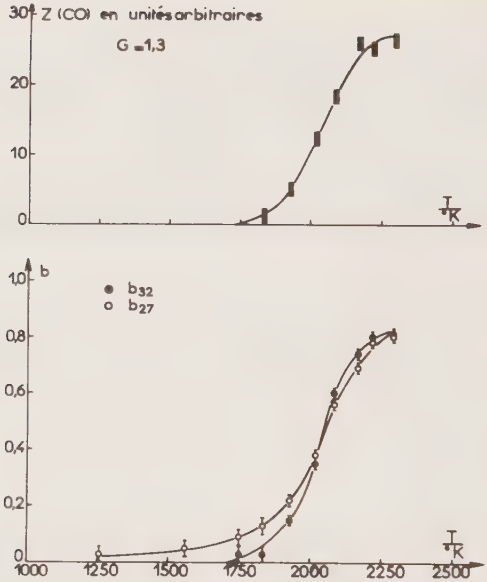


Fig. 7

Rendement de consommation d'oxygène et d'éthylène par chocs et quantité de CO formé dans le cas d'un faisceau double O_2/C_2H_4

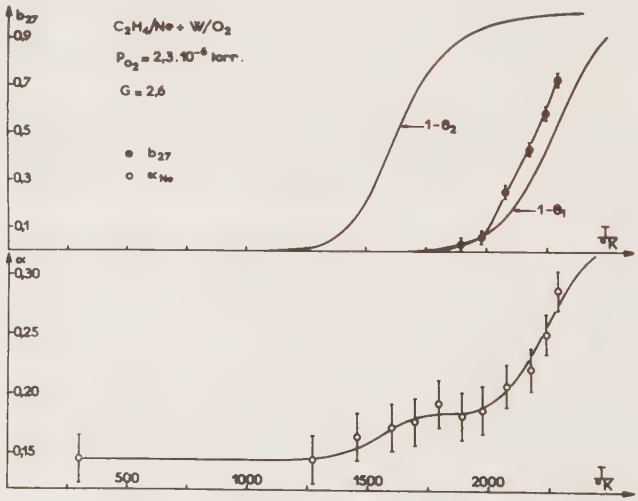


Fig. 8

Rendement de décomposition de C_2H_4, "Fraction directe" α et Taux de recouvrement θ_1 et θ_2 en fonction de la température lors de l'interaction d'un faisceau double C_2H_4/Ne sur un ruban de tungstène en présence d'une forte pression isotrope d'oxygène

couche d'oxygène chimisorbé. Nous utilisons en effet un ruban bien décarburé et c'est dans cette condition que DUCROS a obtenu la contamination complète de la surface par l'oxygène. Nous nous attendons donc à ce que la réaction commence brusquement à une certaine température (déterminée par la valeur de G) et que la fraction directe α passe de sa valeur correspondante à une couche d'oxygène chimisorbé à une valeur caractéristique pour une surface qui contient du carbone. La courbe α devrait se composer de deux parties : une branche du type oxygène isotrope et une branche du type "gaz résiduel" (cf. § III-2).

La figure 9 représente nos résultats pour une valeur de G = 0,17. Regardons d'abord la fraction directe α : la courbe a l'allure correspondante à une surface recouverte d'oxygène jusqu'à une température de 1700°K environ. A cette température qui caractérise la fin du plateau intermédiaire des courbes du type "oxygène-isotrope", les valeurs deviennent instables et α varie rapidement pour atteindre, au bout de quelques secondes, les valeurs de la courbe du type "gaz résiduel". A la même température, le rendement de choc d'éthylène passe d'une valeur voisine de zéro à une valeur élevée. Nous avons reproduit sur la même figure, les courbes des fractions de surface θ_1 et θ_2 correspondant à la même pression isotrope d'oxygène. Ces courbes montrent que la transition se fait à une température où la première couche adsorbée commence à s'évaporer. Tout se passe donc bien comme prévu.

Sur la figure 10, nous avons représenté l'évolution simultanée en fonction du temps de α et de b_{27}. Pour une température de 1725°K. Le temps t = 0 correspond au moment de l'ouverture de l'interrupteur I_2, placé devant le ruban de tungstène. Dans ce cas, l'inhibition métastable dure à peu près 20 secondes puis α atteint au bout de 10 secondes sa valeur finale stable. Mais il n'en est pas de même pour la valeur du rendement de choc d'éthylène. En effet, suivant les résultats de DUCROS, on devait s'attendre à une croissance de b_{27} parallèle à celle de α pour atteindre une valeur égale à celle de la décomposition (G = 0,28). En réalité, b_{27} passe d'abord par un maximum et tend ensuite vers une valeur voisine de celle de la décomposition. Le régime transitoire où $b > 0,28$ n'est pas lié à l'existence de la contamination métastable. Il existe même à des températures élevées (supérieures à 1900°K dans le cas représenté sur la figure 9) où le début de la réaction est instantané.

Le régime transitoire correspond à la contamination "primaire" de la surface que nous pouvons observer parce que nous opérons avec des densités de chocs faibles (de 1 à 2 puissances de 10 inférieures à celles utilisées par DUCROS)*. Le fait que nous puissions suivre la cinétique de cette contamination "primaire" justifie l'hypothèse de DUCROS à savoir

(*) Soulignons à ce sujet un autre avantage de la technique du faisceau : en coupant celui-ci devant le ruban métallique, G devient beaucoup plus grand que 1 et nous nettoyons le ruban et réadsorbons une couche d'oxygène. Il est donc très facile de reproduire rapidement le phénomène décrit ci-dessus.

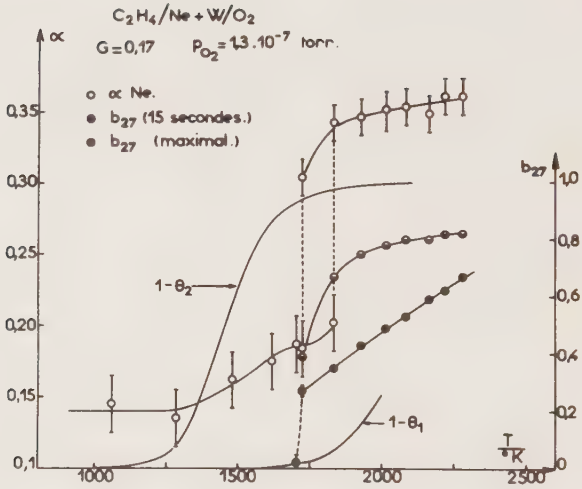


Fig. 9

Rendement de décomposition de C_2H_4, "Fraction directe" α et Taux de recouvrement θ_1 et θ_2 en fonction de la température lors de l'interaction d'un faisceau double C_2H_4/Ne sur un un ruban de tungstène en présence d'une faible pression isotrope d'oxygène

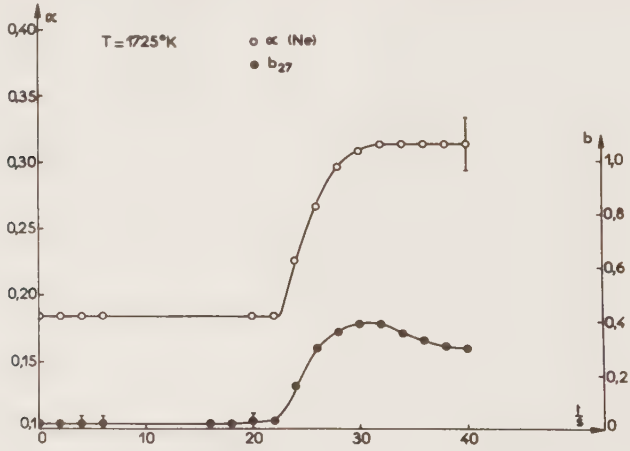


Fig. 10

Rendement de décomposition de C_2H_4 et "Fraction directe" α en fonction du temps lors de l'interaction d'un faisceau double C_2H_4/Ne sur un ruban de tungstène en présence d'une pression isotrope d'oxygène

que la valeur limitée du rendement de choc est due à une contamination instantanée de la surface. En effet, la quantité de carbone nécessaire pour la contamination "primaire" est équivalente à quelques monocouches seulement et sous une pression de 10^{-4} torr, (pression sous laquelle DUCROS a travaillé) une monocouche se forme en une fraction de seconde.

Il résulte de ce qui a été dit ci-dessus que les valeurs de b_{27} représentées sur la figure 9 sont transitoires. Nous avons porté les valeurs correspondant aux maximums et celles obtenues au bout de 15 secondes après le début de la réaction.

TEMPERATURE DE DEMARRAGE DE LA REACTION

Comme nous l'avons mentionné au paragraphe précédent, DUCROS a observé que la température limite à laquelle la réaction commence dans le cas d'un excès d'éthylène est indépendante de la valeur absolue des pressions utilisées. Il était donc intéressant de regarder si nos résultats, obtenus avec des pressions vingt à cent fois inférieures, et sous des conditions expérimentales complètement différentes coïncidaient avec les siennes. Pour cela, nous avons déterminé cette température limite dans quelques cas. La figure 11* représente la courbe de DUCROS** avec nos résultats expérimentaux.

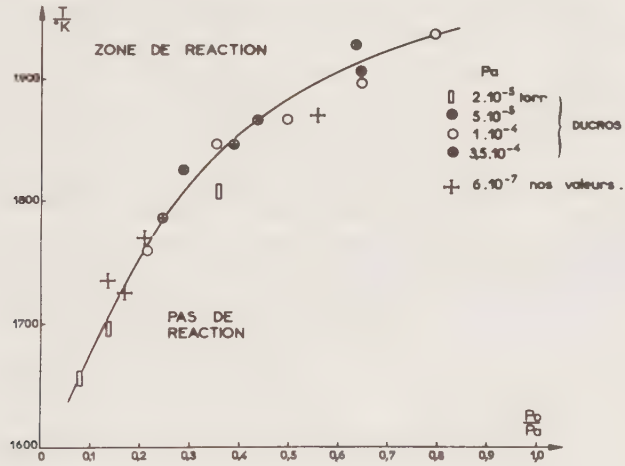


Fig. 11

Variation de la température "limite" en fonction du rapport de pression P_o/P_a

(*) Sur cette figure nous avons porté P_o/P_a, c'est à dire le rapport des pressions d'oxygène et d'éthylène pour rester dans les conventions de DUCROS. Dans notre cas P_a représente pour l'éthylène la pression isotrope équivalente à notre densité de chocs en absence de réaction.

(**) Nous remercions vivement notre camarade DUCROS qui nous a permis de reproduire cette figure.

Il est frappant de constater que nos points expérimentaux s'allignent de façon excellente sur sa courbe bien que, nous le répétons, les conditions expérimentales soient complètement différentes et que tous les facteurs d'étalonnage (vitesse de pompage, sensibilité spectrométrique, dimension de la "tache" d'impact) interviennent fortement.

CONCLUSIONS

Au début de ce paragraphe, nous nous sommes proposés de démontrer les avantages et les facilités de notre technique sur l'exemple de l'oxydation d'éthylène. Résumons maintenant les principaux résultats :

- Par comparaison avec des résultats antérieurs, nous avons démontré que nos résultats, obtenus à l'aide d'une technique originale, sont analogues à ceux obtenus à l'aide d'une méthode classique. Nous avons en outre élargi le domaine de pression des gaz réactifs vers les pressions plus basses (jusqu'à quelques 10^{-7} torr) et apporté une meilleure précision de mesure pour les rendements de choc compris entre 0,5 et 1, valeurs qui sont confondues dans les mesures classiques (chocs multiples). Nos résultats et ceux obtenus dans un réacteur à filament suspendu et sous vide classique se complètent.

- Nous avons vérifié plusieurs hypothèses concernant le mécanisme élémentaire de la réaction, notamment :

  - en présence d'un excès d'oxygène, c'est bien l'oxygène chimisorbé qui inhibe la réaction d'oxydation. L'existence et la survie à haute température d'une fraction de surface recouverte d'oxygène explique que b_{27} reste inférieur à 1 ;

  - la réaction nécessite une fraction de surface nue; il faut donc que les deux états d'oxygène soient désorbés pour qu'elle ait lieu ;

  - en présence d'un excès d'éthylène, le phénomène "métastable" (bascule) est bien dû à l'existence d'une couche intacte d'oxygène chimisorbé ; l'élimination d'oxygène en surface et l'augmentation du rendement de disparition d'éthylène par choc, sont simultanées et parallèles.

Finalement, nous avons observé un nouveau phénomène, à savoir la contamination "primaire" de la surface métallique, contamination qui limite le rendement de décomposition d'éthylène. Nous avons la possibilité de suivre l'évolution de cette contamination sous l'influence de différentes pressions d'oxygène.

4 - DETECTION DE RADICAUX LIBRES : REACTION D'UN FAISCEAU DE CHLORURE DE METHYLENE

Il devait être possible, en principe, de détecter parmi les molécules "directes" des produits instables (atomes et radicaux libres) d'une réaction chimique, sous condition toutefois que leur concentration soit suffisamment élevée. C'est pourquoi nous avons effectué une série de mesures avec des gaz condensables, où l'emploi des pièges de MEISSNER augmente considérablement la vitesse de pompage et de ce fait la proportion des molécules "directes".

En effet, dans le cas d'un faisceau de CH_3Cl ou de CH_2Cl_2, la fraction du signal Z due à ces molécules "directes" est de l'ordre de 50 %. Ceci est très favorable pour la détection éventuelle de produits instables de leur décomposition.

Des essais préliminaires ont démontré que la décomposition de CH_3Cl est très faible : jusqu'à 2000°K le rendement de choc reste inférieur à 0,1 et à 2400°K il est compris entre 0,3 et 0,4 seulement. C'est pourquoi nous nous sommes limités par la suite à la décomposition de CH_2Cl_2.

Pendant ces mesures, nous avons suivi l'évolution de la réaction sur le pic 49 (CH_2Cl), des vérifications préliminaires ayant prouvé que, dans la limite de la précision de mesure, le rendement de choc ainsi obtenu est égal à celui du pic parent 84 (CH_2Cl_2). Compte tenu du fait qu'il y a discrimination des masses élevées dans notre détecteur, il semblait avantageux de suivre l'évolution du pic 49 au lieu de celle du pic parent.

Les résultats expérimentaux sont représentés sur la figure 12. On constate que le rendement de choc de décomposition de CH_2Cl_2 (en bas de la figure) est très reproductible. La décomposition commence vers 1000°K et se développe régulièrement jusqu'à 1500°K environ. Entre 1500 et 2100°K, les valeurs de b_{49} n'augmentent que lentement, de 0,35 à 0,45. On observe une sorte de plateau intermédiaire. Au-delà de 2100°K, le rendement de choc croît de nouveau pour atteindre des valeurs de l'ordre de

0,7 vers 2350°K*.

A titre de comparaison avec nos mesures d'oxydation d'éthylène, nous avons étudié l'influence de la présence d'oxygène isotrope dans la chambre de réaction. Les résultats sont représentés en haut de la figure 12. Pour une faible pression d'oxygène (3 10^{-9} torr) la courbe du rendement de choc b_{49} est analogue à celle obtenue sans introduction d'oxygène. Par contre, si la pression d'oxygène est plus élevée, il y a de nouveau inhibition (mais pas suppression totale) de la réaction jusqu'à une certaine température limite, puis le rendement de choc passe rapidement à une valeur élevée. Ainsi, sous une pression d'oxygène de 1.5 10^{-7} torr, le rendement de choc augmente de 0,18 à 0,77 si l'on accroît la température de 50°. Dans ce cas, nous avons d'ailleurs mesuré un rendement de choc de 0,9 à température élevée (2200°K environ). Ceci prouve qu'au moins 90 % des molécules du faisceau incident heurte le ruban métallique et signifie que nos formules du rendement de choc, basées sur le postulat que toutes les molécules du faisceau tombent sur le ruban, ont une précision meilleure que la mesure expérimentale.

Mais revenons à la décomposition du CH_2Cl_2. Nous avons suivi la formation de différents produits de réaction ; elle peut s'écrire :

$$CH_2Cl_2 \xrightarrow{W} HCl + Cl + CH_2 + H_2$$

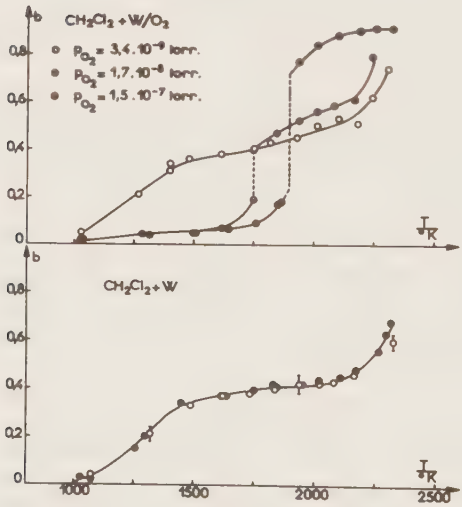


Fig. 12

Rendement de décomposition de CH_2Cl_2 par choc en fonction de la température avec et sans pression isotrope d'oxygène

(*) Comme nous l'avons dit lors des mesures d'interactions oxygène-tungstène, nous ne pouvons pas détecter les produits "lourds" d'une réaction (ici les chlorures de tungstène). Nous devons donc nous abstenir de tout essai d'interprétation de l'allure de cette courbe.

Nous avons observé la formation de deux radicaux libres, Cl et CH_2, dans cette décomposition , molécules instables qui ne se trouvent que parmi les molécules directes. Ainsi nous avons prouvé qu'on peut utiliser notre dispositif expérimental pour la détection des produits instables d'une réaction, ce qui approfondirait la connaissance du mécanisme élémentaire de celle-ci.

Il n'était pas possible de déterminer quantitativement les produits de décomposition ni de faire un bilan de matière. En effet, la quantité formée de CH_2 et de H_2 est trop faible et la mesure quantitative du HCl formé est rendu impossible par des phénomènes d'hystérèse. Ces phénomènes d'hystérèse, que nous attribuons à une forte sorption des molécules HCl dans la source du filtre de masse même, rend également impossible la mesure quantitative du chlore atomique formé.

Nous nous contenterons donc de donner un ordre de grandeur de la proportion du signal (Z_2 + Z_3) due aux molécules instables : à 2300°K, cette proportion est de 40 % environ, dans le cas de l'atome libre Cl, et de 20 à 35 % environ dans le cas du radical CH_2.

5 - REACTION ET ACCOMMODATION

Nous nous proposons de montrer dans ce paragraphe une nouvelle utilisation, originale et intéressante, de notre technique expérimentale :

Nous avons vu précédemment que le rendement "b" de disparition des molécules du faisceau par choc sur le ruban, est déduit de la mesure des concentrations des molécules "indirectes", c'est à dire de celles qui, après leur choc unique sur le ruban, vont subir de nombreux chocs sur les parois de l'enceinte avant d'être analysées. La valeur de b se déduit de la mesure de signaux effectuée avec l'interrupteur n° 3 fermé ; nous avons montré :

$$b = \frac{Z_2 - Z_2'}{Z_2} = \frac{Z_5' - Z_5''}{Z_5' - Z_4'} \qquad (1)$$

Considérons maintenant les mesures effectuées avec l'interrupteur n° 3 ouvert. Nous pouvons définir une grandeur analogue à b que nous appelerons "b_d" et qui est relative aux molécules "directes", soit :

$$b_d = \frac{Z_6' - Z_5''}{Z_6 - Z_5} \qquad (2)$$

mais cette grandeur ne dépend plus seulement de la vitesse de disparition des molécules à la surface du ruban, elle dépend aussi de facteurs énergétiques : nous avons montré précédemment la relation :

$$R\,A = \frac{1 - b_d}{1 - b} \qquad (3)$$

où R est un coefficient qui traduit la loi de réémission angulaire des molécules réfléchies et $A = v_d/v_d'$ est le rapport des vitesses des molécules après et avant le choc sur le ruban.

Il devient :

$$A = \sqrt{1 + a\left(\frac{T}{300} - 1\right)} \qquad (4)$$

où a est le coefficient d'accommodation de l'énergie de translation.

En faisant une hypothèse sur R et pour des molécules polyatomiques on peut sans grande erreur prendre R = 1 ; nous pouvons donc

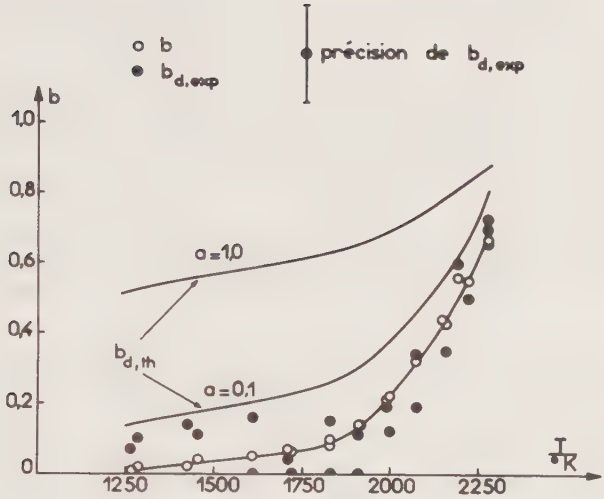


Fig. 13

Influence de l'accommodation de l'énergie de translation sur le rendement de décomposition apparente dans le cas de l'interaction de O_2 sur un ruban de tungstène (voir texte)

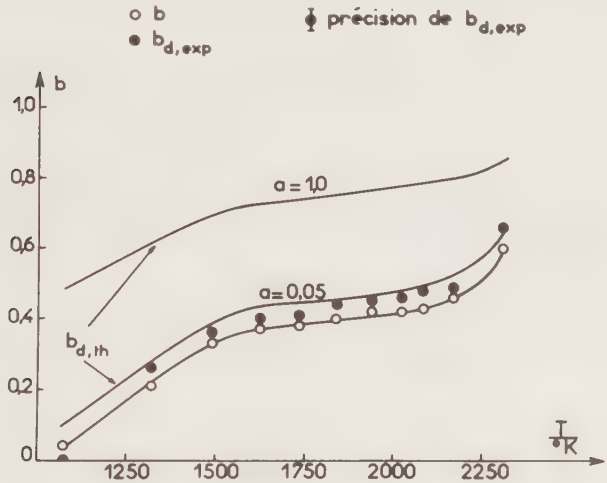


Fig. 14

Influence de l'accommodation de l'énergie de translation sur le rendement de décomposition apparente dans le cas de la décomposition de CH_2Cl_2 sur un ruban de tungstène (voir texte)

calculer "a" à partir des relations (3) et (4). En réalité, la précision des mesures est très mauvaise, et nous avons préféré représenter sur les figures 13 et 14 :

- les valeurs expérimentales de b_d, appelées $b_{d,\ exp}$;
- les valeurs expérimentales du rendement de disparition "b", qui constitue la valeur minimale de b_d, quand a = 0, c'est à dire dans le cas où les molécules "directes" ne se sont pas du tout accommodées sur le ruban et sont à la même "température de translation" que les molécules "indirectes" ;
- les valeurs de b_d calculées à partir de la relation (3), appelées $b_{d,\ th}$, y compris les valeurs maximales de b_d, correspondant à a = 1 c'est à dire au cas où les molécules directes seraient à la température T du ruban.

Dans le cas de l'intéraction de l'oxygène avec le tungstène (figure 13), nous pouvons seulement conclure que a est vraisemblablement inférieure à 0,1. Dans le cas de la décomposition de CH_2Cl_2 (figure 14) nous pouvons affirmer que a est inférieur à 0,05.

Ainsi, nous arrivons à cette conclusion importante que les molécules qui n'ont pas réagi, n'ont pas non plus accommodé leur énergie de translation.

Il est possible que le fait qu'elles n'aient pas réagi soit lié à la non-accommodation de leur énergie interne et on sait (réf. 8) que l'accommodation de l'énergie interne est inférieure à l'accommodation de l'énergie de translation.

Nous ne pouvons guère encore en déduire de conclusions plus précises ; la précision des mesures demande être augmentée auparavant.

Nous voulions simplement attirer l'attention sur cette utilisation de notre technique expérimentale : l'appareil permet en principe de mesurer simultanément le rendement de disparition d'une molécule par choc et son accommodation d'énergie de translation au cours de ce choc unique sur la surface réactive.

Dans la recherche d'un modèle mathématique de réaction élémentaire, on pourra donc développer simultanément un modèle "cinétique" basé sur la valeur du rendement de choc et un modèle "énergétique" qui fait intervenir l'accommodation des molécules.

Il est intéressant de noter à ce sujet que BATTY et STICKNEY (réf. 6) ont récemment publié un modèle de dispersion réactive de molécules d'oxygène sur le tungstène. Dans ce modèle, ils supposent qu'une fraction η' des particules incidentes atteint un équilibre thermique et chimique complèt avec le solide, la fraction $1-\eta'$ ne réagit pas et est réémise après une accommodation incomplète. L'application du modèle aux résultats expérimentaux de SCHISSEL et TRULSON (réf. 9) donne des résultats encourageants, sans toutefois dépasser le stade d'une approximation grossière. BATTY et STICKNEY se proposent de développer et de raffiner ce modèle.

BIBLIOGRAPHIE

1 R.P.H. GASSER, C.P. LAWRENCE - Surf. Sci. 10, 91 (1968)

2 R. DUCROS - Thèse Nancy, 1968

R. DUCROS, J. WACH, P. LE GOFF - Surf. Sci. 14, 181 (1969)

R. DUCROS, P. LE GOFF - Surf. Sci., à paraître

3 A.J.B. ROBERTSON - Adv. Mass Spectrometry (1959), 559

4 PHAN DONG - Thèse Paris, 1965

5 J. WACH - Communication personnelle

6 J.C. BATTY, R.E. STICKNEY - Raref. Gas Dyn. 6th Symp.

7 A.M. HORGAN, D.A. KING - Nature 217, 60 (1968)

8 K. SCHAFER - Fortschr. Chem. Forsch. 1, 61 (1949)

9 P.O. SCHISSEL, O.C. TRULSON - J. Chem. Phys. 43, 737 (1965)

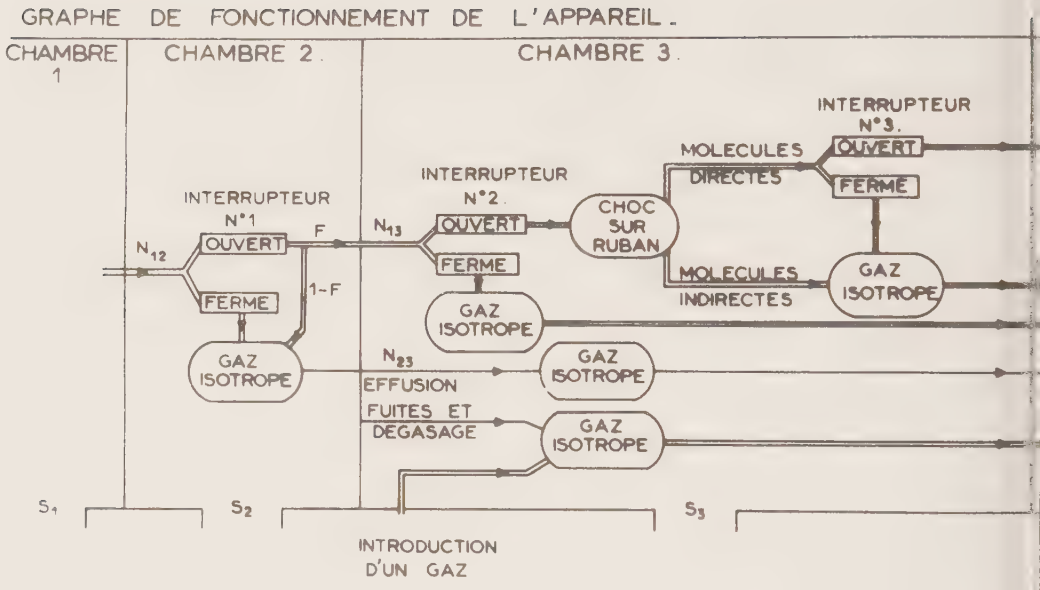
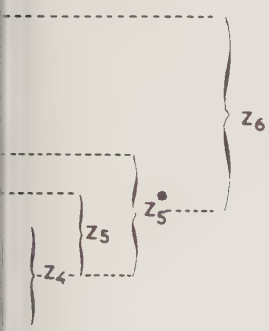


Fig. 15

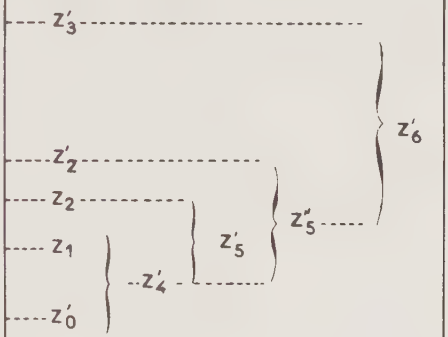
Schéma de fonctionnement de l'installation

POSANTES D'UN "SIGNAL" MESURE PAR LE FILTRE DE MASSE.

ANS REACTION SUR LE RUBAN.



AVEC REACTION SUR LE RUBAN.



$: Z_6 - Z_5$

$: Z_5 - Z_4$

$$Z'_3 = Z'_6 - Z''_5$$

$$Z'_2 = Z''_5 - Z'_4$$

$$Z_2 = Z'_5 - Z'_4$$

$$\alpha = \frac{Z_3}{Z_2 + Z_3}$$

$$\alpha = \frac{Z'_3}{Z'_2 + Z'_3}$$

$$b = \frac{Z_2 - Z'_2}{Z_2} = \frac{Z'_5 - Z''_5}{Z'_5 - Z'_4}$$

CONCLUSION

Nous nous étions proposés d'étudier les processus élémentaires en cinétique hétérogène à l'aide d'un faisceau moléculaire. A la fin du travail que nous venons de présenter, nous pouvons nous interroger sur les résultats obtenus et sur l'élargissement éventuel des mesures.

Nous diviserons ce chapitre en deux parties :

- nous ferons d'abord un bilan des résultats obtenus et des phénomènes rencontrés lors de notre étude,

- puis nous envisagerons les diverses modifications possibles de l'installation pour l'amélioration de son fonctionnement et l'élargissement du domaine de mesures expérimentales.

BILAN DES RESULTATS

Nous avons obtenu dans les conditions optimales de fonctionnement, un faisceau relativement intense dont la pression équivalente à un gaz isotrope est de l'ordre de 10^{-7} torr. Ceci est d'autant plus intéressant que la pression "résiduelle" dans la chambre de réaction est de l'ordre de 10^{-9} torr, soit 100 fois plus faible que la pression équivalente dans le faisceau.

Le faisceau moléculaire vient heurter la surface d'un ruban de tungstène. Nous avons défini la "fraction directe" α qui est une mesure de la proportion de molécules réémises dans la direction de la réflexion spéculaire après le choc unique du faisceau sur le ruban métallique. La mesure de ce paramètre α en fonction de la température, et sous une pression isotrope d'oxygène ou d'autres gaz dans la chambre de réaction, a mis en évidence que :

- la réflexion des atomes d'un gaz rare n'obéit pas à la loi du "cosinus"mais comporte une part spéculaire,

- la mesure de la proportion de réflexion spéculaire permet de suivre l'évolution de l'état de la surface du ruban métallique pendant une réaction chimique.

En effet, nous avons démontré grâce à un modèle mathématique simple comment la "fraction directe" α dépend du taux de recouvrement de la surface par l'oxygène chimisorbé. L'oxygène s'adsorbe sur le tungstène en deux états différents et la mesure expérimentale de α permet de déterminer le taux de recouvrement de la surface. Ainsi nous avons trouvé une nouvelle méthode de mesure de ce taux de recouvrement, méthode qui ne perturbe pas l'équilibre de chimisorption.

Travaillant avec un faisceau de gaz réactif, nous avons déterminé la probabilité élémentaire de disparition d'une molécule lors du choc unique sur la surface réactive en comparant les concentrations stationnaires des molécules indirectes en présence et en absence de réaction sur le ruban.

Le choix du gaz réactif n'est pas limité aux gaz permanents, nous avons utilisé des faisceaux de H_2O, CH_2Cl_2 ou CH_3Cl par exemple. Ces gaz sont d'ailleurs fortement adsorbés par les parois, ce qui exclut leur utilisation dans un réacteur à choc multiples.

L'emploi de faisceaux composés d'un gaz réactif et d'un gaz rare permet de déterminer simultanément la probabilité élémentaire de disparition par choc sur une surface partiellement recouverte d'oxygène et le taux de recouvrement de cette surface. Ainsi nous avons vérifié certaines hypothèses concernant l'oxydation de l'éthylène à savoir :

- en cas d'excès d'oxygène, le rendement de la réaction est déterminé par le taux de recouvrement de la surface par l'oxygène chimisorbé. Ce rendement est d'autant plus grand que la fraction de la surface nue est plus élevée,

- en cas d'excès d'éthylène, une couche d'oxygène chimisorbé préalablement peut inhiber la réaction jusqu'à une certaine température limite. Le début de la réaction à cette température correspond au début de la désorption de cette couche chimisorbée.

Par ailleurs, la concentration stationnaire de molécules directes dans le détecteur dépend à la fois de la probabilité élémentaire de disparition et de la vitesse de la molécule à sa traversée du détecteur. Cette dernière dépend du coefficient d'accommodation de l'énergie de translation de la molécule.

Il y a donc là le principe d'une méthode de mesure simultanée de la vitesse de réaction des molécules et du coefficient d'accommodation de celles qui n'ont pas réagi.

La proportion du signal recueilli due aux molécules directes est d'ailleurs suffisamment élevée pour que l'on puisse mesurer les molécules instables produites lors d'une réaction, c'est à dire des atomes et radicaux libres sensibles aux chocs sur les parois. Nous avons mis en évidence la formation de deux radicaux libres : Cl et CH_2 lors de la décomposition de CH_2Cl_2 sur une surface de tungstène.

DEVELOPPEMENTS ULTERIEURS

Nous parlerons maintenant de l'élargissement du domaine de mesure et nous montrerons les possibilités expérimentales de l'installation actuelle sans toutefois discuter en détail les difficultés d'application.

Ces possibilités peuvent être classées selon l'ampleur des modifications de l'installation qu'elles nécessitent. Nous distinguerons parmi les mesures possibles :

- celles que nous pourrons effectuer avec l'installation actuelle : mesures en régime transitoire,

- celles qui nécessitent une modification relativement simple de cette installation : mesures du potentiel de sortie,

- celles pour lesquelles il faudra modifier considérablement le dispositif expérimental : mesures à l'aide d'un faisceau modulé.

Examinons successivement ces différents cas :

Presque toutes les mesures que nous avons rapportées ont été effectuées en régime dynamique stationnaire. Pourtant nous ne sommes pas limités à ce régime et nous pouvons nous intéresser au régime transitoire tout en utilisant l'installation sous sa forme actuelle. Grâce à l'action de l'interrupteur, placé devant le ruban, et à la grande vitesse de pompage dans la chambre de réaction, nous disposons d'une fonction échelon pour la densité de choc des molécules sur le ruban métallique. Dans la quatrième partie du présent travail, nous avons déjà mentionné brièvement deux utilisations de la fonction échelon. Nous pouvons en effet, suivre la cinétique de la contamination "primaire" de la surface par le carbone résultant de la décomposition d'hydrocarbure. Si on travaille en présence d'une pression isotrope d'oxygène, on suit la cinétique globale de la décomposition et de l'oxydation de cet hydrocarbure. Nous avons également observé la cinétique de formation d'une couche d'oxygène chimisorbé par l'adsorption dissociative de gaz comme O_2, CO_2 et H_2O. Dans ce cas, on pourrait en plus varier la pression isotrope d'oxygène ce qui ferait varier le taux de recouvrement à l'instant initial.

L'exploitation de tels phénomènes transitoires complèterait les renseignements obtenus en régime dynamique stationnaire.

Nous retrouvons cet effet complémentaire des deux régimes si nous introduisons une nouvelle méthode pour mesurer l'état de la surface métallique. En effet, après une modification relativement simple du dispositif actuel, il semble possible de mesurer le potentiel de sortie de la surface. En régime dynamique stationnaire, on pourrait mesurer simultanément le taux de recouvrement de la surface à l'aide d'un faisceau de gaz rare et le potentiel de sortie. Ainsi sera-t-il possible de déterminer la variation du potentiel de sortie en fonction du taux de

recouvrement ce qui donnerait entre autre, une indication de la nature des espèces sorbées.

Mais nous pouvons aller plus loin et imaginer le principe d'une mesure du potentiel de sortie pour évaluer l'importance de la migration superficielle des molécules sorbées en surface. Imaginons par exemple qu'un faisceau d'oxygène heurte la surface métallique en un point précis. Il en résulte une concentration non-uniforme des molécules sorbées en surface qui constituent une tache superficielle plus ou moins grande. Imaginons que l'on puisse déterminer le potentiel de sortie d'un élément de surface et ainsi le taux de recouvrement par l'oxygène à cet endroit, à différentes distances du point d'impact du faisceau. Cette mesure permettrait en régime dynamique stationnaire une indication de la dimension de l'aire superficielle occupée par l'oxygène chimisorbé et, en régime transitoire, grâce à notre fonction échelon, une mesure de la vitesse de migration superficielle.

Nous trouvons là, le principe d'une évaluation de la migration superficielle dont l'importance est capitale en cinétique hétérogène. L'application de la méthode sera naturellement délicate et nous n'en ignorons pas les difficultés expérimentales.

Ces difficultés seront d'ailleurs encore plus grandes, si nous nous proposons d'installer un dispositif pour l'obtention d'un faisceau modulé et la détection en phase des signaux recueillis. La modulation a un but double. D'une part elle augmente considérablement la sensibilité de l'appareil et la précision de mesure. On peut ainsi espérer élargir le domaine de mesure du rendement de choc à des valeurs inférieures à 0,1 et faire un bilan de matière des réactions étudiées qui inclura les espèces de faibles concentrations (par exemple les radicaux CH_2 et Cl produits dans la décomposition du CH_2Cl_2). D'autre part, la modulation du faisceau permettra en principe la mesure de la vitesse des molécules et éventuellement la mesure du temps de séjour de ces molécules sur la surface.

Imaginons par exemple, qu'un dispositif de modulation soit placé entre le ruban métallique et l'entrée de la source du filtre de masse et que ce dispositif soit construit de telle façon que le temps de fermeture de cette entrée soit long par rapport au temps d'ouverture (par exemple un disque tournant contenant des fentes espacées).

Nous pourrions ainsi déterminer la distribution des temps de vol des molécules provenant de la surface et accéder de cette façon à la distribution de vitesses de molécules directes. Cette distribution de vitesses de molécules provenant d'un ruban chaud est d'ailleurs fonction de l'accommodation de l'énergie de translation de ces molécules.

Si le dispositif de modulation se trouve devant le ruban, le temps de vol global mesuré se compose de deux temps de vol proprement dit

(correspondant aux distances modulateur-ruban et ruban-filtre de masse) et du temps de séjour de la molécule sur la surface du ruban.

En utilisant un jeu de modulateurs, il serait en principe possible de mesurer le temps de séjour d'une molécule sur une surface métallique.

Il est certain que l'application des méthodes de mesures énoncées ci-dessus sera extrêmement délicate. Nous n'ignorons nullement les difficultés technologiques et expérimentales de la modulation par exemple. Mais la discussion de ces difficultés mènerait trop loin ici où nous nous sommes seulement proposés d'imaginer les possibilités de développement de l'installation actuelle.

En tirant les conclusions de cette discussion finale, nous pouvons dire que l'installation actuelle a déjà permis l'étude de nombreux phénomènes d'intéraction gaz-solide sans que nous ayons exploité à fond toutes les possibilités expérimentales. Ainsi nous pensons que notre appareil sera, sous sa forme actuelle et d'autant plus après l'installation du dispositif de modulation, un outil puissant pour la mesure des processus élémentaires en cinétique hétérogène, soit en régime dynamique stationnaire, soit en régime transitoire.

NOMENCLATURE

A	Paramètre représentant l'influence de l'accommodation des molécules sur la valeur de la "fraction directe" α
A_E	Section de l'émondeur
A_D	Section du diaphragme
A_{SM}	Section de l'ouverture du filtre de masse
$C(X,M)$	Sensibilité spectrométrique pour la masse M d'un corps X
FC	Facteur correctif du modèle mathématique n° 1
$G = g_o/g_a$	Rapport des densités de choc d'oxygène et d'éthylène
H_i	Energie d'activation dans l'expression des constantes de vitesse élémentaires
I	Intensité de molécules (en molécules/cm^2.s)
K_i	Facteur préexponentiel dans l'expression des constantes de vitesse élémentaires
$\dot{N}$	Flux de molécules (en molécules/s)
P	Pression en torr
P_o	Pression en amont de la tuyère
P_2	Pression isotrope dans la deuxième chambre
P'_3	Pression isotrope dans la troisième chambre
ΔP_3	Pression équivalente à un gaz isotrope dans le faisceau
$S = \frac{(\Delta P_3)^2}{P'_3}$	Critère d'optimisation
S_2	Vitesse de pompage dans la deuxième chambre (en l/s)
S_3	Vitesse de pompage dans la troisième chambre (en l/s)
T	Température en degré Kelvin
W	Paramètre représentant l'influence de la loi de réémission sur la valeur de la "fraction directe" α

$Z(X,M)$	Signal indiqué par le filtre de masse pour la masse M d'un corps X
a	Coefficient d'accommodation
b	Rendement de choc élémentaire
b_d	Rendement de choc des molécules "directes"
d	Distance entre la tuyère et l'émondeur (en mm)
g	Densité de choc (en molécules/cm^2.s)
$K_i = K_i \exp(\frac{-H_i}{k\ T})$	Constante de vitesse élémentaire
ℓ	Distance entre divers éléments de l'installation en cm
n	Densité de molécules (en molécules/cm^3)
q	Section efficace de pompage par cm^2
r	Distance entre le ruban métallique et la source du filtre de masse
v	Vitesse de molécules (en cm/s)
v_{SS}	Vitesse orientée des molécules
v_S	Vitesse du son
v_{th}	Vitesse thermique
v_d	Vitesse des molécules "directes"
m	Nombre de Mach
$\emptyset_T$	Diamètre de la tuyère
$\emptyset_E$	Diamètre de l'émondeur
α	Proportion de molécules "directes"
ε	Paramètre représentant la proportion de la surface disponible pour l'adsorption de la première espèce d'oxygène
θ	Fraction de la surface
θ_m	Fraction de la surface nue
θ_1	Fraction de la surface occupée par la première espèce d'oxygène
θ_2	Fraction de la surface occupée par la deuxième espèce d'oxygène
φ	Angle de réémission d'une molécule
Φ	Paramètre caractéristique de la loi de réémission
χ	Energie de liaison d'une molécule en surface
Ω	Section de la tuyère

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION 1

PREMIERE PARTIE : LE GENERATEUR DE FAISCEAU MOLECULAIRE RAPIDE - RECHERCHE DE SES CONDITIONS OPTIMALES DE FONCTIONNEMENT 3

1 - La théorie du faisceau rapide 4

2 - Conception et construction de l'appareil 12

3 - Expériences et résultats 20

DEUXIEME PARTIE : DESCRIPTION DE LA CHAMBRE DE REACTION ET DES METHODES DE MESURES 29

1 - Le dispositif expérimental 30

2 - Les différents flux de molécules et les signaux mesurés par le filtre de masse 33

3 - Proportion de molécules directes 39

TROISIEME PARTIE : REEMISSION D'UN FAISCEAU DE GAZ RARE HEURTANT LA SURFACE D'UN RUBAN DE TUNGSTENE - INFLUENCE DES GAZ CHIMISORBES 43

1 - La réémission lobulaire ou dirigée 45

2 - Résultats expérimentaux et interprétation qualitative 48

3 - L'influence des différents gaz isotropes 57

4 - Interprétation quantitative : Elaboration d'un modèle mathématique 62

QUATRIEME PARTIE : REACTION D'UN FAISCEAU DE GAZ SUR LA SURFACE D'UN RUBAN DE TUNGSTENE 85

1 - Le rendement de choc élémentaire et l'utilisation de différents faisceaux 87

2 - Réaction d'un gaz seul : Faisceaux d'oxygène et d'éthylène 93

3 - Emploi de faisceaux doubles : L'oxydation d'éthylène 101

4 - Détection de radicaux libres : Réaction d'un faisceau de chlorure de méthylène 109

5 - Réaction et accommodation 112

CONCLUSION 119

Nom de l'Etudiant : LINTZ HANS-GUNTHER

Nature de la Thèse : DOCTORAT ES SCIENCES PHYSIQUES

Vu, Approuvé

et Permis d'Imprimer

Nancy le 5 Mai 1969

J. AUBRY

Cet exemplaire est imprimé
à des fins particulières et ne
peut en aucun cas être vendu.

Achevé d'imprimer le 10 Mai 1969
à l'atelier de Documentation Universitaire
3, Rue Sellier, 3 NANCY

Dépot Légal N° 496 Faculté des Sciences Editeur
2ème trimestre 1969